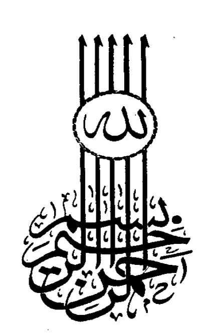
أفضل طرق التحليل للزيوت
والدهون والصابون ومشتقاتها الثانوية

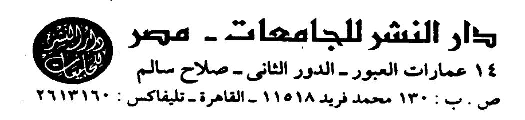
مهندس/ مصطفى الحسيني يوسف طرباي



أفضل طرق التحليل للزيوت
والدهون والصابون ومشتقاتها الثانوية

حقوق الطبع محفوظة

الطبعة الأولى
١٤٢١هـ - ٢٠٠١م



" بسم الله الرحمن الرحيم "

مقدمة الكتاب ومحتوياته

أحمده جلت قدرته وأشكره إذ وهبنى التوفيق فى إتمام هذا الكتاب الـــذى يشتمل على ستة أبواب فى مجال تحليـــل الزيـــوت والدهـــون والصـــابون ومشتقاتها الثانوية الباب الأول خصص للتحاليل التى تجرى علـــى الزيـــوت والدهون المستخدمة فى الإستهلاك الآدمى لضمان وصولها للمســـتهلك وقـــد اجتازت جميع الإختبارات التى تجعلها صالحة للإستهلاك الغذائى للإنســـان، أما الباب الثانى فيشمل تحاليل الصابون الذى تنحصر أساسيات تصنيعه فـــى المادة الدهنية والقلوى المستخدم فى التصبين فالصابون هو ملـــح الحـــامض الدهنى حيث يتحد أيدروكسيد الصوديوم أو البوتاســـيوم مـــع الجليســـريدات مكونة ملح الحامض الدهنى والجليسرين وطبقـــاً لـــهذه القـــاعدة تختلـــف مواصفات الصابون تبعاً لطبيعة الحـــامض الدهنـــى والقلـــوى المســـتخدم فأيدروكسيد الصوديوم يعطى صابون صلب أما أيدروكسيد البوتاسيوم فيعطى صابون رخو أو صابون سائل. كذلك فإن الجليســـريدات المحتويـــة علـــى أحماض دهنية مشبعة تعطى صابون صلب مع أيدروكسيد الصوديـــوم أمـــا الأحماض الغير مشبعة فتعطى صابون رخو. وعموماً لاداعى لمقدمة طويلة عن صناعة الصابون فهناك كتاب يعتبر بحق كمرجع شامل وجامع يشـــتاق إليه أى ذهن يريد الإلمام بهذه الصناعة قد كتبه السيد الكيميائى /فـــؤاد عبـــد العزيز رئيس القطاع عن كل ما يراود فكر أى دارس أو قـــارىء لمعرفـــة

تفاصيل هذه الصناعة، أما الباب الثالث فيخـــص تحليـــل ميـــاه الجليســـرين والجلسرين الخام والمقطر سواء كان جليسرين مقطر طبى أو صناعى. أمـــا الباب الرابع فيشمل على نبذة عن إنتاج الأحماض المقطـــرة الناتجـــة مـــن الزيوت والدهون وألسوب ستوك بوحدات تشقق الأحماض الدهنية والتحـــاليل التى تجرى عليها. أما الباب الخامس فتم تخصيصه للتحاليل التى تجرى على الخامات الواردة. أما الباب السادس فقد خصص لطريقة تحضـــير المحـــاليل وكيفية ضبطها ولنا فى النهاية هدف واحد هـــو الإرتفـــاع بمســـتوى الأداء وتحقيق أفضل جودة تمكننا من المنافسة فى الأسواق المحلية والخارجية.

ولا يفوتنى فى نهاية المقدمة أن أذكر كل من كان له أكبر الأثر فى إعـــداد وتقديم هذا الكتاب:

١-السيد الأستاذ المحاسب / محمد محمود عبد الرحمن رئيس مجلس إدارة شركة مصرللزيوت والصابون والعضو المنتدب.

٢-السيد الدكتور. م /حسن جمعه خلف رئيس قطاعات الإنتاج والبحـــوث والتطوير بشركة مصر للزيوت والصابون.

٣-السيد الكيميائى / فؤاد عبد العزيز الشيخ رئيس قطاع مصانع ســـندوب بشركة مصر الزيوت والصابون.

٤-السيد الكيميائى / عبد العزيز الشاعر مدير مراقبة الجودة بقطاع مصانع سندوب.

الفهرس



الباب الأولى

تحاليل الزيوت والدهون



" بسم الله الرحمن الرحيم "

الباب الأول

تحاليل الزيوت والدهون

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أشرف المرسلين سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين بتوفيق من الله أبدأ هذا الكتاب بباب تحاليل الزيوت والدهون وأستهله بالتعرف على تركيب الزيوت والدهون.

تركيب الزيوت والدهون

الجليسريدات

الزيوت والدهون مواد من أصل نباتى أو حيوانى، وهى تعتبر أسترات للكحول الثلاثى الأيدرات المسمى بالجليسيرول مع الأحماض الدهنية ويطلق على هذه الأسترات اسم الجليسيريدات. وعموما تطلق كلمة دهن fat على مركباتها الصلبة أوشبه الصلبة على درجات الحرارة العادية، بينما تطلق كلمة oil على المواد السائلة تحت نفس الظروف، ولذلك لايوجد حد فاصل بين الكلمتين إلا فى حالة التفرقة بين المواد السائلة أو الصلبة الدهنية.

$$
\begin{array}{ccccc}
\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H \end{array}
& + &
\begin{array}{c} HOOCR1 \\ HOOCR2 \\ HOOCR3 \end{array}
& \longrightarrow &
\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-OOCR1 \\ | \\ H-C-OOCR2 \\ | \\ H-C-OOCR3 \\ | \\ H \end{array} \; + \; 3H2O \\
\text{Glycerol} & & \text{Fatty acids} & & \text{Triglyceride} \quad \text{Water}
\end{array}
$$

يد٢ – ك – أيد يدأأ ك – (ك يد٢)٧ك يد= ك يد (ك يد٢)٧ك يد٣
يد – ك أيد + يد أأ ك – (ك يد٢)١٤ك يد٣
يد٢– ك – أيد يد أأ ك – (ك يد٢)١٤ك يد٣

←

يد٢ – ك – أأك – (ك يد٢)٧ ك يد= ك يد (ك يد٢)٧ ك يد٣.
يد – ك– أأك – (ك يد٢)١٤ ك يد٣.
يد٢– ك– أأك – (ك يد٢)١٤ ك يد٣

جليسرول (٣جزىء حامض دهنى) ألفا أوليو ثنائى البالميتين aoleodipalmitin

[جزىء حامض أولييك]

+ [٢جزىء حامض بالمتيك]

ويتكون الدهن فى الطبيعة من مزيج من جليسيرات متباينة بنسب مختلفة ومن أمثلة الجليسيريدات الشائعة البيوتيرين والكبروين والكبريلين والمرستين والبالمتين والإستيارين، ويعتبر الأوليين من أهم الجليسيريدات التى توجد بكمية وفيرة فى زيت الزيتون فيكسبه صفة السيولة علاوه على إحتوائه على جزء من كل من البالمتين والإستيارين بينما يحتوى الدهن الحيوانى على زيادة من البالمتين والإستيارين وقلة من الأوليين.

ويحتوى دهن اللبن على مزيج من مجموعة الدهون التى تبدأ بالبيوتيرين وتنتهى بالإستيارين علاوة على إحتوائه على الأوليين واللينولين.

ويتكون جزىء الدهن من اتحاد الحامض الدهنى مع الجليسيرول ويتكون الماء نتيجة لهذا التفاعل، وعلى ذلك فإن جزىء الدهن عند انحلاله مائيا بفعل الأحماض أو الإنزيمات يؤدى إلى إنفراد الحمض الدهنى المناظر وكذلك الجليسيرول. ولما كانت الدهون فى الطبيعة مزيجا من الجليسيريدات فإن الإنحلال المائى لها يؤدى إلى تكوين عدد كبير من الأحماض الدهنية إلى جانب الجليسيرول.

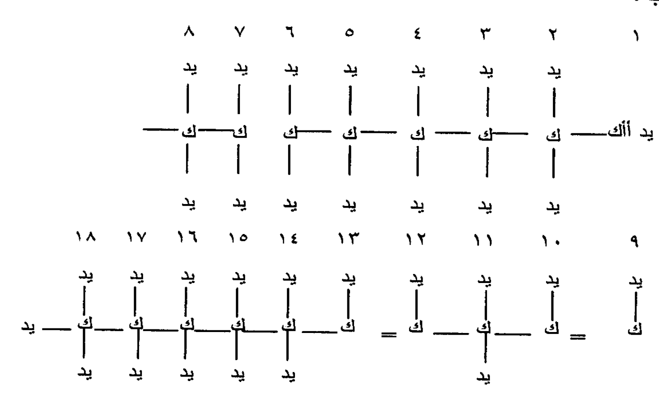
الأحماض الدهنية

ويبلغ الوزن الجزيئى لجزىء الجليسيرول فـــى ثلاثـــى الجليســيريد ٤١ ويختلف وزن الجزىء الباقى من الجزىء المكون من الأحمـــاض الدهنيـــة بإختلاف الزيوت فيـــتراوح بيـــن ٦٥٠ إلـــى ٩٧٠، أى تبلـــغ نســبة وزن الأحماض الدهنية فى الجليسيريد من ٩٤إلى ٩٦% مـــن الـــوزن الجزيئـــى للجليسيريد.

يد
يد ــــ ك ــــ أألك حامض دهنى١
يد ــــ ك ــــ أألك حامض دهنى٢
يد ــــ ك ــــ أألك حامض دهنى٣
يد

ونظرا لأن الأحماض الدهنية هى الجزء النشط بجانب أنها تكون معظم وزن الجليسيريد فإنها تؤثر على صفات الجليسيريدات، ويمكن فهم خواص الدهون والزيوت من دراسة الأحماض الدهنية الموجودة التى تدخـــل فـــى تركيبـــها والأحماض الدهنية الموجودة فى الطبيعة عموما مركبات أليفاتيـــة أحاديـــة القاعدية تحتوى بدون استثناء على مجموعة كربونيل (ك =١) توجـــد فـــى نهاية السلسلة الأيدروكربونية غير المتفرعة. والحامض الذى يشذ عن ذلـــك هو حامض الأيسوفاليرك. والأحماض الدهنية الموجودة فى الطبيعة تحتـــوى على عدد زوجى من ذرات الكربون وتختلف هذه الأحماض عن بعضها فـــى عدد ذرات الكربون فى سلاسلها وفى عدد ومواقع الروابط المزدوجة بينـــها وتضع تسمية جنيف Geneve non enclature الأسس ليدل اسم الحامض على تركيبه الكيمياوى وتبعا لذلك فإن عدد ذرات الكربون يمكن الدلالـــة عليـــه بواسطة مقدم كلمة يونانى Greek Prefix فمثلا الأحماض التى تحتوى علـــى١٢

،١٤ ، ١٦ ، ١٨ ذرة كربــون تــأخذ مقدمــات الكلمــات الآتيـــة Dodec للعدد ١٢،Tetradec للعدد ١٤ Hexalec للعدد ١٦، Octadec للعدد١٨، ويمكــن معرفة أن الأحماض الدهنية مشبعة بواسطة وضع المقطع anoic فى نهايـــة الإسم أما بالنسبة للأحماض الغير مشبعة فيوضع المقطع enoic فـــى نهايـــة الإسم ويسمى حامض البالمتيك تبعا لذلك باســـم حـــامض هكساديســـانويك Hexadecanoic acid كما يمكن معرفة عدد الروابط المزدوجة فى الأحمــاض الدهنية بواسطة مقطع يوضع قبل الإسم فيصبح حامض اللينولييــك Linoleic acid وبه رابطتان مزدوجتان باسم dienoic acid بينمـــا يصبـــح حـــامض الينوليك Linoleic acid وبه ثلاث روابط مزدوجة Trienoic acid ويســـتدل على موضع الرابطة المزدوجة بكتابة رقمى ذرتى الكربون التى تقع بينـــهما الرابطة المزدوجة. أو تكتب أرقام ذرات الكربـــون التـــى تســـبق الروابـــط المزدوجة وعند ترقيم ذرات الكربون تعتبر ذرة الكربـــون فـــى مجموعـــة الكربوكسيل هى ذرة الكربون رقم واحد ثم ترقم ذرات الكربون المسلسلة بعد ذلك بالترتيب.



٩ : ١٠ ، ١٢: ١٣ حامض أكتاديسادا ينوييك (لينولييك) .

9 : 10 . 12 : 13 octa deca dienoic حـــــامض أوكتاديســـــــــادا ينويك (لينولييك)

والأحماض الدهنية التى تحتوى على أكثر من رابطتين مزدوجتين ويطلـــق عليها اسم nonconjugated تكون فيها الروابط المزدوجة فى سلسلة الكربـون منفصلة بواسطة رابطتين أحاديتين على الأقل، وهذه تفترق عن الأحمـــاض ال conjugated التى تتبادل فيها الروابط المزدوجة الأحاديـــة بيـــن ذرات كربون معينة.

يد يد يد يد يد يد
— ك — ك = ك — ك = ك — ك —
يد يد

سلسلة حامض دهني Conjugated (الروابط المزدوجة متبادلة مع روابـــط أحادية)

يد يد يد يد يد يد يد
— ك — ك = ك — ك — ك = ك — ك —
يد يد يد

سلسلة حامض دهنى noncoujngated (الروابط المزدوجة منفصلة بواســطة رابطتين أحاديتين).

ويقدر نشاط الحامض غير المشبع بموضع وعدد الروابط المزدوجة فوجـــود رابطتين مزدوجتين تفصلهما مجموعة مثيلين واحد (ك يد٢) يسبب نشـــاطا

فى التفاعلات عن وجود رابطتين مزدوجتين على مسافة بعيدة من بعضـــهما وإلأحماض الدهنية التى تتبادل فيها

الروابط المزدوجة مع رابطة أحادية (conjugated) وأستراتها تكون ســويعة فى تفاعلات خاصة مثل تفاعلات التجمع Polymerization.

والأحماض الدهنية ذات الرابطة المزدوجة الواحدة يمكـــن أن توجـــد فـــى الصورة السس cis أو فى الصورة الترانس trans وتسبب الرابطة الـــترانس عدم انتظام شكل السلسلة المستقيم كما أنها تسبب ارتفـــاع درجـــة الذوبـــان وتسبب تقليل النشاط فى التفاعلات.

وتزداد احتمالات عدد المتشابهات مـــن trans cis بزيـــادة عـــدد الروابـــط المزدوجة. فالحامض ذو الرابطتين المزدوجتين يمكن أن يوجد فـــى أربـــع صور ، فى حين أن الحامض ذى الثلاث روابط المزدوجة يمكن أن يوجـــد فى ثمانى صور: وعلى العموم يمكن تحويل الأحمـــاض الســـس CIS إلـــى المتشابهة الترانس Trans خلال بعض المعاملات الصناعية.

ويقاس مقدار عدم التشبع للدهن أو الخليط الأحماض الدهنية بواسطة اختبـــار الرقم اليودى Iodine Value. كما يقدر متوسط الـــوزن الجزيئـــى بواســـطة اختبار التصبن Saponification أو بما يتممه من اجـــراء اختبـــار التعـــادل Neutralization Value وتوجد أحماض دهنية أخرى بها روابـــط ثلاثيـــة أو حلقات كربون مقفولة.

<u>وتنقسم الأحماض إلى مجموعتين:-</u>

(أ) الأحماض الدهنية المشبعة وهى الأحماض التى يحتوى الجزىء منها على كل ما يلزم من الأيدروجين الذى يستطيع الإتحاد به والرمز العام لها:

ك ن يد٢ن أ٢

(ب) الأحماض الدهنية غير المشبعة وهى التى يحتوى الجزىء منها على أقل مما يلزمه من الأيدروجين وفيه تتصل ذرات من الكربون ببعضها برابطة مزدوجة أو أكثر. وتسمى مجموعة الأحماض الدهنية غير المشبعة والتى تحتوى على رابطة واحدة مزدوجة بمجموعة الأولييك لأن حمض الأولييك هو أهم أحماض تلك المجموعة والرمز العام لها:

ك ن يد٢ن ــ٢أ٢

أما مجموعة الأحماض الدهنية غير المشبعة التى تحتوى على رابطتين مزدوجتين فتسمى بمجموعة اللينوليك ورمزها العام:

ك ن يد ٢ن ــ٤أ٢

أما المجموعة الأحماض الدهنية غير المشبعة التى تحتوى على ثلاث روابط مزدوجة فتسمى الليولينيك ورمزها العام:

ك ن يد٢ن ــ٦ أ٢

ونقطة الإنصهار للأحماض الدهنية المشبعة أعلى منها لغير المشبعة التى تحتوى على نفس العدد من ذرات الكربون، فحمض الإستياريك مشبع (يحتوى على ١٨ ذرة كربون) ويوجد فى حالة صلبة ودرجة انصهاره ٦٩,٤م ، بينما حمض الأولييك وهو غير مشبع (يحتوى على ١٨ ذرة

كربون أيضاً) يوجد فى حالة سائلة ودرجة انصهاره ١٤م. وهذه الصفـــات تنتقل إلى الجليسيريدات المنـــاظره والدهـــون فـــى الطبيعـــة تجمـــع بيـــن جليسيريدات مشبعة وغير مشبعة، وتتفاوت نسب كل منها فى الدهون فتؤثـــو على صفاته العامه. فالدهون الصلبة هى التى تحتوى على نسبة عالية مـــن الجليسيريدات المشبعة ونسبة منخفضة من غير المشبعة. أما الدهون اللينه أو الزيت فتحتوى على نسبة عالية من الجليسيريدات غير المشـــبعة وتحتـــوى الدهون والزيوت الخام على مواد ضئيلة أخرى غير الجليسيريدات قد تـــزال تماما خلال عملية التكرير وبذلك تختفى من المنتج النهائى.

الصفات الطبيعية للدهون والأحماض الدهنية:

١– الصفات الزيتية واللزوجة oiliness & Viscosity.

تعتبر مقدرة الزيوت والدهون على تكوين طبقات رقيقة للتزييت مـــن أهـــم صفاتها وهى تشبه فى ذلك الأيدروكربونات الطويلة السلسلة وبـــالرغم مـــن استخدام منتجات البترول فى تشحيم الماكينات بـــدلا مـــن الزيـــوت إلا أن أهمية بعض الزيوت الغذائية فى عملية التزييت لازالت تحتل مكانا مرموقا وعموما تقل لزوجة الزيوت قليلا بزيادة درجة عـــدم التشـــبع وانخفـــاض الوزن الجزئى لأحماضها والعكس صحيح.

٢–التوتر السطحى Surface Tension:

يزداد التوتر السطحى للأحماض الدهنية بزيادة طول السلسلة ويبلغ التوتـــر السطحى على درجة ٧٠م للأحماض التى عـــدد ذرات الكربـــون لـــها ك٤

=٢٢,٣ ك٦، = ٢٣,٤ ك٨، = ٢٣,٧ ك١٠، = ٢٥,٢ ، ك١٢

=٢٦,٦ ك١٤، = ٢٧,٦ ، ك١٦ = ٢٨,٢ ، ك١٨ =٢٨,٩ داين /سم

كما يقل التوتر السطحى بزيادة درجة الحرارة.

٣-الكثافة والتمدد Density & Expansibility.

تزداد كثافة كل من الأحماض الدهنية والدهون كلما قل وزنها الجزيئى وكلما ازدادت درجة عدم تشبعها.

٤-درجة الإنصهار Melting Point.

تزداد درجة الإنصهار بازدياد طول السلسلة للحامض الدهنى وتقل كلما زادت درجة عدم التشبع.

٥-درجات التدخين والإشتعال والإحتراق Smoke ,Flash and fire point

تعتبر درجات التدخين والإشتعال والإحتراق مقاييس لدرجة ثبات المواد الدهنية عند تسخينها فى وجود الهواء ودرجة التدخين Smoke Point هى درجة الحراره التى تظهر عندها نواتج الهدم بكمية كافية للعين المجردة. ودرجة الإشتعال Flash Point هى درجة الحراره التى تتصاعد معها نواتج الهدم بدرجة تجعلها تحترق ولكن بدون أن تساعد على الإحتراق. ودرجة الإحتراق Fire Point هى درجة الحراره التى عندها تساعد المواد السالفة الذكر على حدوث احتراق مستمر والأحماض الدهنية أقل ثباتا من الجليسيريدات ولذلك فإن درجات التدخين والإشتعال والإحتراق للزيوت العادية تتوقف على محتوياتها من الأحماض الدهنية المنفردة وتختلف درجة التدخين لزيت بذرة القطن أو الفول السودانى من ٢٠٠ف عندما تحتوى على

أحماض دهنية منفردة ١٠٠% إلى ٤٥٠ف إذا كانت نسبة الأحماض المنفردة بها ٠,٠١% وتختلف درجة الإشتعال لهذين الزيتين من ٣٨٠ إلى ٦٥٠ف كما تختلف درجة الإحتراق من ٤٣٠- ٦٨٥ف والزيوت المحتوية على أحماض دهنية ذات أوزان جزيئية صغيرة تنخفض درجات تدخينها واشتعالها واحتراقها مثل أحماض زيت جوز الهند.

٦-الذوبان والإمتزاج Solubility and miscibility.

تمتزج الدهون والأحماض الدهنية على درجات حرارة أعلى من انصهارها مع مجموعة مختلفة من الأيدروكربونات و الأسترات والكيتونات بينما يتميز حامض ريسينولييك فى زيت الخروع والذى يحتوى على مجموعة أيدروكسيل حره بإمتزاجه بالمذيبات العضوية مثل الأيدروكربونات ذات السلسلة المستقيمة امتزاجا غير تام على درجات الحراره العادية ولكن يزداد امتزاجه كلما ارتفعت درجة الحراره.

٧-الصفات الضوئية Optical properties.

ويعتبر قياس معامل الإنكسار الضوئى من الإختبارات الهامه السريعة فى تصنيف الزيوت غير المعروفة المصدر وكذلك فى ملاحظة درجة الهدرجة.

" أهم الزيوت المستخدمة فى الغذاء"

١-**زيت بذرة القطن:** له رائحة وطعم قويين ومميزين ولونه بنى محمر لوجود مواد ملونه استخلصت من البذور وبعد تكرير الزيت الخام بالصودا الكاوية والتبييض وإزالة الرائحة نحصل على زيت مواصفاته جيدة من حيث الحموضة واللون ورقم البيروكسيد.

٢-**زيت الفول السودانى:** لونه أصفر فاتح وله طعم ورائحة مميزين للفول السودانى.

٣-**زيت الزيتون:** ويتميز بلونه الأصفر المخضر ورائحته وطعمه المقبولين ويستهلك بخلاف الزيوت الأخرى بدون تكرير أو إزالة رائحة أو أى معاملات أخرى.

٤-**زيت النخيل:** وهو الزيت المستخرج من لب ثمرة نخيل الزيت حيث يحتوى اللب على ٥٠% زيت ذو رائحة مقبولة ومتميزة.

٥-**استيارين النخيل.**

٦-أولين النخيل وهناك خلطات بنسب متفاوتة قد تم خلطها للوصول إلى درجات انصهار متباينة تستخدم فى صناعة المسلى والشورتنج وذلك من استيارين النخيل وأولين النخيل وكذلك استيارين النخيل وزيت النخيل وقد تم توقيع هذه الخلطات على منحنى رقم١ ،رقم٢.

٧-زيت عباد الشمس ولون الزيت الخام كهرمانى فاتح يتحول إلى أصفر باهت بعد التكرير.

٨-زيت السمسم لونه يختلف من الكهرمانى إلى الأصفر ويتحول بعد التكرير إلى لون أصفر باهت.

٩-زيت الذرة لونه كهرمانى محمر وبعد تكريره يكون لونه أغمق من الخضروات الأخرى.

١٠-زيت بذرة الكتان والزيت الخام لونه أصفر غامق وله رائحة قوية مميزة.

١١-زيت فول الصويا لونه أصفر كهرمانى ويتحول إلى أصفر فـاتح بعـد التكرير، وكل هذه الزيوت التى تم ذكرها يتم عليها وهى فى حالتها الخـام بعد العصير أو الإستخلاص عمليات صناعية حتى تجعلها صالحة للإستهلاك الغذائى وهذه العمليات هى التكرير والغسيل للتخلص من الصابون المتكـون والتجفيف والتبييض وإزالة الرائحة باستثناء زيت الزيتـون لايعـامل هـذه المعاملات.

وفيما يلى نسبه الخلطات المتباينه من زيت النخيل واستيارين النخيل وكذلـك استيارين وأولين النخيل .

١-يلاحظ أن درجة انصهار استيارين النخيل المستخدم٥٣ م في المنحنى رقـم (١)

٢-يلاحظ أن درجة انصهار زيت النخيل المستخدم ٣٨ م وأولين النخيـل انصهاره ١٩ م

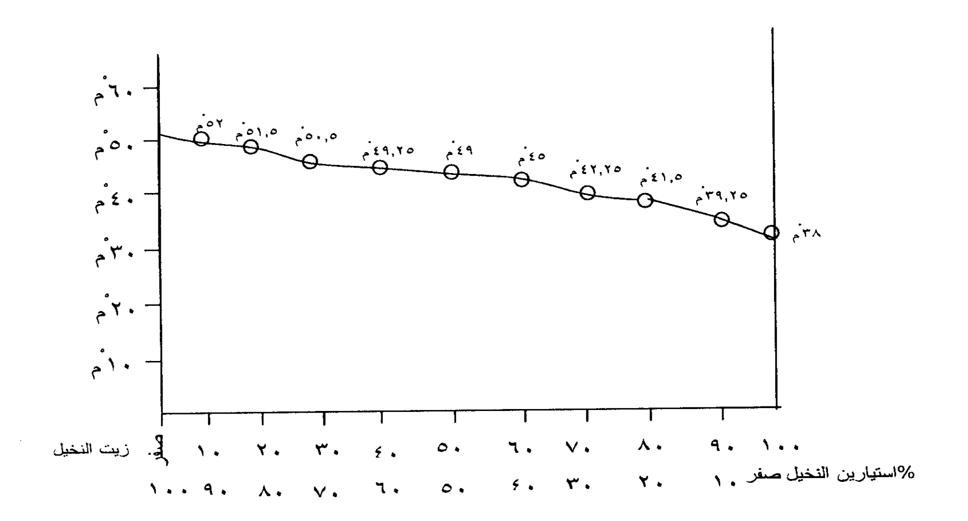
٣- العينات مجففة قبل العمل ودرجة الحرارة عند سحب العينة المخلوطـة تزيد ١٠ درجات عن درجة الانصهار المتوقعة .

نسب الخلط ودرجة الانصهار :

استيارين نحيل	زيت نخيل	درجة الانصهار
٩٠	١٠	٥٢ م
٨٠	٢٠	٥١,٥ م
٧٠	٣٠	٥٠,٥ م
٦٠	٤٠	٤٩,٢٥ م
٥٠	٥٠	٤٩ م
٤٠	٦٠	٤٥ م
٣٠	٧٠	٤٢,٢٥ م
٢٠	٨٠	٤١,٥ م
١٠	٩٠	٣٩,٢٥ م

نسبه الخلطات المتباينه من زيت النخيل و استيارين النخيل

من ١٠ الى ٩٠ % و العكس

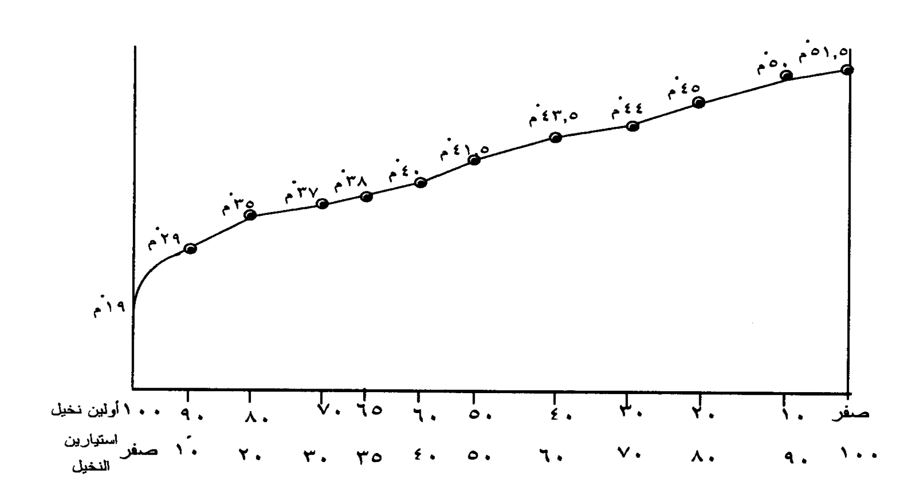


١-يلاحظ أن درجة إنصهار استيارين النخيل المستخدم ٥٣,.. م.

٢-يلاحظ أن درجة انصهار زيت النخيل المستخدم ٣٨,.. م .

٣-العينات مجففة قبل العمل ودرجات الحرارة عند سحب العينة المخلوطـــة تزيد ١٠ درجات عن درجة الإنصهار المتوقعة.

منحنى رقم ٢
خليط مكون من استيارين نخيل سيولة ٥١,٥ م
وأولين نخيل سيولة ١٩ م



نسب الخلط ودرجات الانصهار

استيارين النخيل	أولين النخيل	درجة الانصهار
صفر	١٠٠	١٩ م
١٠	٩٠	٢٩ م
٢٠	٨٠	٣٥ م
٣٠	٧٠	٣٧ م
٣٥	٦٥	٣٨ م
٤٠	٦٠	٤٠ م
٥٠	٥٠	٤١,٥ م
٦٠	٤٠	٤٣,٥ م
٧٠	٣٠	٤٤ م
٨٠	٢٠	٤٥ م
٩٠	١٠	٥٠ م
١٠٠	صفر	٥١,٥ م

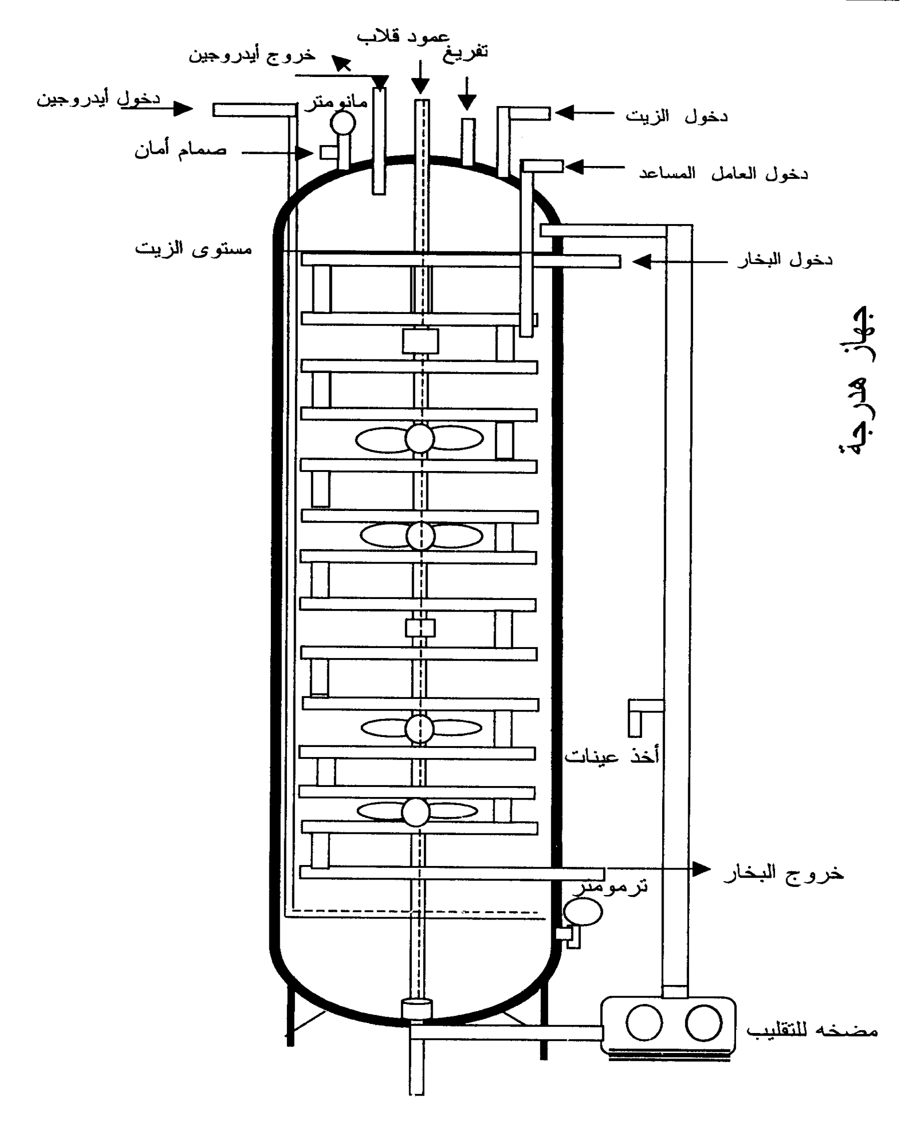
رقم الحموضة

هو عدد المليجرامات من أيدروكسيد البوتاسيوم، المستهلك في معادلة الأحماض الدهنية فى وزن معين من الزيت أو الدهن (١ جرام دهن):

الطريقة:

تجرى نفس الخطوات المتبعة فى تقدير النسبة المئوية للحموضة.

$$\text{طريقة الحساب} = \frac{\text{عدد سم القلوي} \times \text{عيارية القلوي} \times ٥٦,١}{\text{الوزنة}} = \text{درجة الحموضة}$$


عمود قلاب
تفريغ
خروج أيدروجين
دخول أيدروجين
مانومتر
دخول الزيت
صمام أمان
دخول العامل المساعد
مستوى الزيت
دخول البخار
أخذ عينات
خروج البخار
ترمومتر
مضخه للتقليب

جهاز هدرجة

٢- رقم التصبن

وهى عدد ملليجرامات أيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتصببن جرام واحد من الزيت أو الدهن.

الطريقة:

١-تصهر العينة وترشح ثم أوزن وزنه تختلف باختلاف رقم التصبن للزيوت والدهون حسب الآتى:

إذا كان رقم التصبن للزيوت والدهون من ١٩٠ -٢١٠ أوزن ٣,٥جم.

من ٢١٠ -٢٣٠ أوزن ٣,١جم.

من ٢٣٠ -٢٥٠ أوزن ٢,٩جم.

من ٢٥٠ -٢٧٠ أوزن ٢,٧جم.

من ٢٧٠ -٢٩٠ أوزن ٢,٥جم.

وفى جميع الحالات يجب أن تأخذ العينة ٤٥- ٥٥% مما يأخذه البلانك ويجب ألا يقل مطلقا عن ٤٥% من محلول يد كل $\frac{١}{٢}$ع .

٢-بعد وزن العينة حسب النظام السابق أضف ١٠سم كحول ايثايل ساخن ثم أضف ٥٠سم محلول بوتاسا كحولية $\frac{١}{٢}$ عيارى وغطى مباشرة ثم اغلى لمدة ساعة يلاحظ بعد انتهاء المدة أن يكون المحلول النهائى رائق تماما وهذا يدل على اكتمال عملية التصبن.

٣-برد ثم اغسل القمع المستخدم بدل المكثف العاكس واغسل أيضا جدران الدورق بالإيثانول المتعادل وخفف حتى يصل الحجم ٧٥سم بالإيثانول ثم اضف ١سم دليل فينولفثالين اعمل بلانك فى نفس الوقت عاير بمحلول الحامض حتى اختفاء اللون القرمزى.

طريقة الحساب = $\frac{[(ب - ع) \times عيارية الحامض \times ٥٦,١]}{و}$

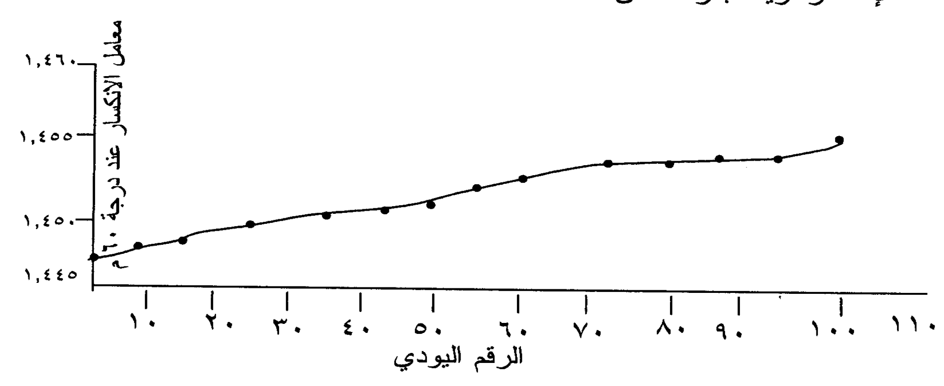
حيث أن ب =عدد سنتيمترات الحامض المستخدم فى معايرة البلانك.

ع = عدد سنتيمترات الحامض المستخدم فى معايرة العينة.

و = وزن العينة بالجرامات.

الرقم اليودى وكيفية تقديره

يتأثر الرقم اليودى بعملية الهدرجة نظرا لأن إضافة جـــزىء الأيدروجيـــن تعادل إضافة جزىء من اليود وعامة يقل الرقم اليودى عند هدرجة الزيــوت تبعا لكمية الهيدروجين الممتصة فى حين لاتتأثر بعض صفات هذه الزيــوت الأخرى التى ليس لها علاقة بعدم التشبع مثل رقم التصبن ورقم الأيدروكسيل وريخارت والمواد الغير متصبنة وتؤدى عملية الهدرجة إلى تقليـــل معـــامل الإنكسار وبالرغم من أن الإرتباط بين الرقم اليودى ومعامل الإنكسار ليـــس دقيقا جدا لعينات مختلفة من زيت واحد فإنه يمكننا بمعرفة معامل الإنكسار معرفة الرقم اليودى للزيت المهدرج فى حدود خطـــأ وحـــدة أو وحدتيـــن. ويستخدم معامل الإنكسار نظرا لسهولته وسرعته فى التحكـــم فـــى درجـــة هدرجة الزيوت . ويبين الشكل التالى العلاقة بين الرقـــم اليـــودى ومعـــامل الإنكسار لزيت بذرة القطن.



٣–الرقم اليودى

هو عدد جرامات اليود التى تمتصها مائة جرام من الزيت أو الدهن.

الطريقة:

١–اصهر العينة لدرجة ٥٠م ورشح ثم استبعد أول كمية فى الترشيح وخذ الكمية التالية لها ثم اوزن وزنه تتناسب والرقم اليودى كما هو موضح فيما يلى:

إذا كان الرقم اليودى من ١ –١٥ تكون الوزنه ٢جم ± ٠,٠٠٠٥جرام

إذا كان الرقم اليودى من ١٥ –٣٠ تكون الوزنه ١جم ± ٠,٠٠٠٥جرام

إذا كان الرقم اليودى من ٣٠ –٥٥ تكون الوزنه $\frac{١}{٢}$ جم ± ٠,٠٠٠٢ جرام

إذا كان الرقم اليودى من ٥٥ –٧٥تكون الوزنه ٠,٤جم ± ٠,٠٠٠٢جرام

إذا كان الرقم اليودى من ٧٥ – ٩٠تكون الوزنه٠,٣٣٣٣ج ± ٠,٠٠٠٢جرام

إذا كان الرقم اليودى من ٩٠ –١٥٠ تكون الوزنه ٠,٢جم ± ٠,٠٠٠٢ جرام

إذا ذادت العينة عن ١ جرام يضاف لها بعد الوزن ٢٠–٢٥ سم كلوروفورم أما فى حالة إذا ما كانت أقل من ١جرام يضاف لها ٥سم كلوروفورم.

٢–أضف ٥سم كلوروفورم على العينة الموزونه وجهز دورق للبلانك أيضا بإضافة ٥سم كلوروفورم.

٣–أضف ٢٥ سم من محلول ويجز لكل من الدورق المحتوى على العينة والدورق المحتوى على البلانك.

٤–ضع العينة والبلانك فى مكان مظلم لمدة ٣٠ دقيقة.

٥-أخرج العينة ثم أضف ١١٠سم ماء مقطر يستخدم جزء منها فى غسيل الغطاء وجدران الدورق ثم عاير بعد إضافة ١٠سم يوديد بوتاسيوم ١٠% واستخدم ١سم من دليل النشا ١% واستمر فى المعايرة حتى زوال اللون الأزرق.

كرر نفس طريقة المعايرة مع البلانك ودون القراءة ثم اطرح القرائتين.

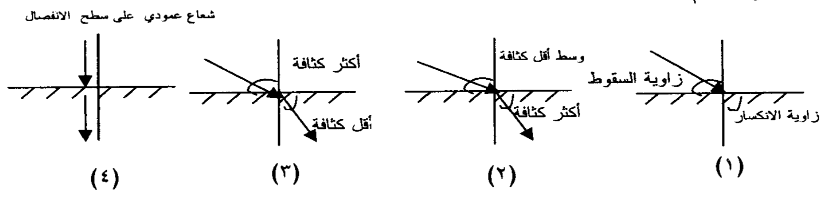
طريقة الحساب = [(ب-ع) × عيارية ثيوكبريتات الصوديوم × ١٢,٦٩]
و

حيث أن ب =عدد سم محلول ثيوكبريتات الصوديوم المستخدم فى معايرة البلانك.

ع = عدد سم محلول ثيوكبريتات الصوديوم المستخدم فى معايرة العينة.

و = وزن العينة بالجرامات

(استخدام الرافركتوميترات فى تقدير معامل الإنكسار)



لكل مادة غذائية معامل إنكسار ثابت ومميز لها ويدل تغيره على انحــــراف هذه المادة عن خواصها الطبيعية والكيماوية المميزة لها ولذلك فإن معـــامل الإنكسار له أهمية كبيرة فى تحديد درجة نقاوة وجودة هذه المواد. وأيضـــا فى معرفة نسبة المواد الصلبة الذائبة بهذه المواد وكـــذا كثافتـــها النوعيـــة وتستعمل أجهزة الرافركتوميترات بكثرة فى مجال تحليل الأغذية.

<u>الأساس العلمى لنظرية استخدام الرافركتوميترات</u>

بنى عمل هذا الجهاز على أساس أنه إذا مر شعاع ضوئى من وسط إلى آخر ذو كثافة مختلفة فإن هذا الشعاع يعانى انكسار أى ينحـــرف عـــن اتجاهـــها الأصلى وهذا الإنحراف أو الإنكسار يختلف مقداره وإتجاهه بإختلاف كثافـــة الوسطين.

فإذا مر شعاع ضوئى خلال وسطين مختلفى الكثافة فإن الزاوية المحصورة بين الشعاع الساقط والعمود المقام على سطح الإنفصال بين الوسطين المختلفى الكثافة تسمى بزاوية السقوط (أ) وهذا خلاف زاوية الإنكسار (ب) التى تعرف بأنها الزاوية المحصورة بين الشعاع المنكسر والعمود المقام على سطح الإنفصال شكل (١) كما يبدو فى الرسم .

من الرسوم السابقة يتضح أن هناك أربعة حالات لإنكسار الشعاع المار خلال وسطين وهذه الحالات هى:

١-زاوية السقوط أكبر من زاوية الإنكسار (شكل ٢):

وهذه الحالة تنشأ فى حالة مرور شعاع من وسط أقل كثافة إلى وسط أكثر كثافة مما ينتج عنه أن الشعاع المنكسر يمر مقتربا من العمود المقام على سطح الإنفصال.

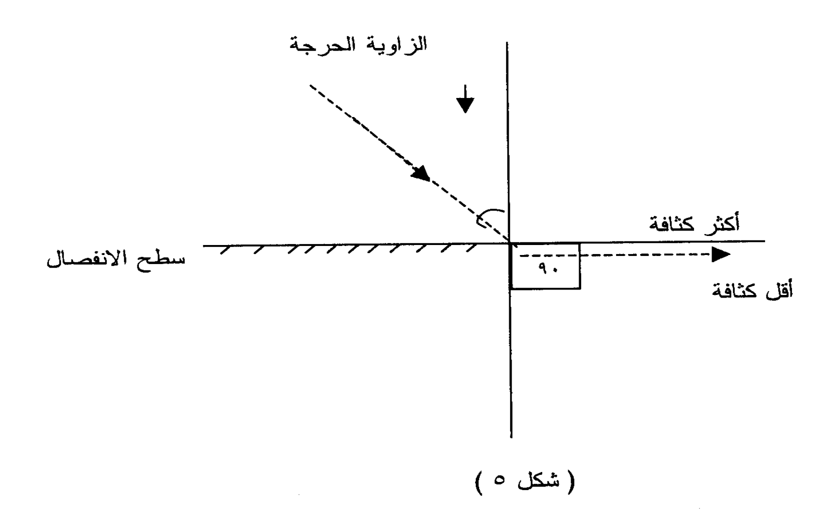
٢-زاوية السقوط أقل من زاوية الإنكسار (شكل ٣):

وينشأ ذلك نتيجة مرور شعاع من وسط أكثر كثافة إلى وسط أقل كثافة مما يؤدى إلى أن ينكسر الشعاع المار بعيدا عن العمود المقام على سطح الإنفصال.

٣-يمر الشعاع الساقط عموديا على سطح الإنفصال دون أن يعانى إنكسارا خلال الوسطين (شكل ٤).

٤-الزاوية الحرجة Critical angle:

وهى زاوية السقوط التى يقابلها زاوية انكسار مقدارها ٩٠ م درجة (شكل ٥).



(شكل ٥)

وتنتج هذه الحاله عند مرور شعاع من وسط أكثر كثافة إلى وسط أقل كثافة وعلى ذلك تكون زاوية الإنكسار أكبر من زاوية السقوط وبإزدياد زاوية السقوط تزداد تبعا لذلك زاوية الإنكسار حتى يصل مقدارها إلى ٩٠ . وفى هذه الحالة ينطبق الشعاع المنكسر على سطح الإنفصال.

أما إذا زادت زاوية السقوط عن هذه الدرجة (أى زادت عن الزاوية الحرجة) فإن الشعاع ينعكس كلية ولاينكسر.

وفى حالة الزاوية الحرجة فإن :

معامل الإنكسار = جيب زاوية السقوط /جيب زاوية الإنكسار = جا زاوية السقوط /جا زاوية الإنكسار = جا زاوية السقوط /جا زاوية ٩٠.

وبما أن جيب الزاوية التى مقدارها ٩٠ = واحد صحيح = فعلى ذلك يكون معامل الإنكسار فى حالة الزاوية الحرجة = جا زاوية السقوط /١

إذن معامل الإنكسار = جا زاوية السقوط.

وعلى هذا الأساس يتم بناء تصميم أجهزة الرفركتومترات وذلك بإستخدام الزاوية الحرجة فى تقدير معامل الإنكسار.

ومعامل الإنكسار يكون دائما ذو قيمة ثابته بالنسبة لأى وسطين عند نفس درجة الحرارة ونفس طول موجة الضوء - حيث يقل معامل الإنكسار للسوائل والمواد الصلبة كلما ارتفعت درجة الحرارة ويزداد بإنخفاضها. كما يزداد الإنكسار فى اتجاه اللون البنفسجى من ألوان الطيف أى يختلف بإختلاف طول الموجة الضوئية ويزداد معامل الإنكسار كلما قل طول الموجة الضوئية.

وعادة ينسب معامل الإنكسار لأى مادة إلى الهواء فإن لم يكن الهواء هو أحد الوسطين (كما فى حالة الرفركتومتر والذى يمر به الضوء من خلال الزجاج إلى السائل) فإنه فى هذه الحاله يجب أن تحول هذه القيمة لمعامل الإنكسار بحيث تعطى معامل الإنكسار منسوبا للهواء وذلك عن طريق استخدام المعادلة التالية.

معامل الإنكسار السائل منسوبا للهواء = معامل انكسار الزجاج بالنسبة للهواء × معامل إنكسار السائل بالنسبة للزجاج.

إلا أنه يلاحظ أن التدريج الموجود بالرفركتومتر يوفر هذه العملية الحسابية حيث من خلالها يتم قراءة معامل الإنكسار للسائل منسوبا للهواء مباشرة.

وأهم أنواع الرفركتومترات المستخدمة فى تحليل الأغذية ومجال الصناعات الغذائية عموما رفراكتومتر آبى Abbe ورفراكتومتر زايس Zeiss.

مجال استخدام الرافركتومترات فى الزيوت والدهون:

يعتبر معامل الإنكسار للمواد النقية من الصفات الطبيعية المميزة لها كما أنه يتميز بالثبات وعلى ذلك فهو يستخدم بكثرة فى مجالات عديدة منها التعرف على المادة نفسها وكذا تركيزها بالإضافة إلى الكشف عن مدى نقاوتها وجودتها وعموما تستخدم الرفركتومترات فى المجالات التالية وذلك فيما يخصنا فى صناعة الزيوت والدهون:

(أ) فى مجال الزيوت والدهون: حيث تتميز الزيوت والدهون بمعامل إنكسار لكل منها ذو قيمة ثابته لا تتغير –وعلى ذلك فلكل زيت نقى معامل انكسار

خاص به وتغيره يدل على انحراف هذا الزيت عن خواصه الطبيعية والكيميائية نتيجة تعرضه للفساد أو غشه بزيت آخر.

(ب)كما يستخدم معامل الإنكسار كمقياس سريع لتتبع عملية هدرجة الزيوت الغذائية وتحديد وقت انتهاء عملية الهدرجة حيث يزداد معامل الإنكسار للزيوت بزيادة الرقم اليودى أى بزيادة عدم التشبع، كما يقل الإنكسار بزيادة تشبع الزيت بالهيدروجين أى أن الرقم اليودى ينخفض نتيجة التشبع- ويمكن من جداول خاصة معرفة الرقم اليودى المقابل لمعامل الإنكسار وعادة يجرى قياس الإنكسار للزيوت على درجة ٢٠ أو ٢٥ أو فى حالة الدهون على ٤٠ وذلك بإمرار تيار من الماء على الدرجة المرغوبة حول المنشورين الزجاجين أثناء إجراء الإختبار فمثلا معامل إنكسار زيت بذرة القطن عند ٢٥م يتراوح بين ١,٤٦٨ إلى ١,٤٧٢ .

٤-معامل الإنكسار

الطريقة: نظف الشريحة الزجاجية الخاصة بالجهاز ثم أضف عليها نقطة من الشحم وارفع درجة الحرارة حتى ٤٠م ثم حرك بريمة الجهاز حتى تقع المنطقة المظلمة والمضيئة فى المنتصف عند ذلك تؤخذ القراءة وتدل على معامل الإنكسار وتدون، وفى حالة إنخفاض درجة الحرارة عن الدرجة المعيارية يطرح الفرق بين الدرجة المعيارية والدرجة التى تم عليها القياس ثم يضرب فى ٠,٠٠٠٣٦٥ ويطرح من القراءة الناتجة على الجهاز وفى حالة إرتفاع درجة الحرارة عن المعيارية يضرب فرق درجة الحرارة فى ٠,٠٠٠٣٦٥ ثم يضاف إلى القراءة الناتجة على الجهاز وتكون هى معامل

الإنكسار والأرقام الناتجة من إضافة وطرح ما هـــى إلا معـــامل تصحيـــح للقراءة ولكل نوع من الزيوت والشحوم معامل إنكسار معين يختلف باختلاف درجة تشبع الزيوت والدهون ويلاحظ قياس معامل انكسار الزيوت الســـائلة على درجة ٢٥م.

ملاحظات:

١-يضبط الجهاز على الماء المقطر على درجة ٢٠م.

٢-معامل الإنكسار = القراءة ± (معامل التصحيح) × الفرق فـــى درجـــة الحرارة.

٥-نقطة تحبب الزيوت

وهى الدرجة الباردة القصوى الثابتة (وذلك لفترة قصيرة).

الطريقة:

١-نضع عشرة سنتيمترات مكعبة من العينة السائلة داخل أنبوبة اختبار جافة يتراوح قطرها الداخلى ما بين ١٨ -٢٠ ملليمترات ثم يوضع به ترمومـــتر مقسم لأقرب ٠,٢م.

٢-تبرد العينة بالماء أو بمخلوط مجمد تتناسب درجة حرارته مـــع درجـــة تجمد السائل المختبر بحيث تقل درجة تجمد الأخير عن الأول بنحو خمســـة درجات مئوية.

٣-تسجل درجة الحرارة عندما يتم تحبب السائل فتكون هى نقطـــة التحبـــب للزيوت.

<u>ملاحظات:-</u>

١-للإسراع فى عملية التحبب تقلب العينة باستخدام الترمومتر أو ترمى حبيبة من سائل سبق تجمده.

٢-يجرى اختبار أولى لمعرفة درجة تجمد الزيت أولا حتى يمكن تبريد الماء إلى أقل من درجة تجمد الزيت بخمس درجات مئوية.

٦-تقدير نسبة الجلسرين

يتم وزن ٢جرام شحم بالضبط ثم يجرى تصبينها بمحلول بوتاسا كحولية ٠,٥عيارى ثم يبخر الكحول بعد تمام التصبين وتذاب فى ١٠٠سم ماء مقطر وتجرى عملية تكسير الأحماض الدهنية بحامض كبريتيك١:٤ أو يد كل١ :١ وذلك بعد إضافة ٢ـ٣ نقطة ميثيل أورانج حيث يضاف الحامض حتى يتحول اللون إلى أحمر وتضاف زيادة من الحامض ١سم وبعد تمام إنفصال الأحماض الدهنية يرشح المحلول خلال ورقة ترشيح مبتلة بالماء ويستقبل الترشيح فى دورق مخروطى سعة ٥٠٠سم ثم يبرد المحلول ويعادل بواسطة محلول صودا تركيز ٥٠% حتى إصفرار اللون ويحضر دورق آخر لإستخدامه كبلانك حيث يضاف إليه ١٠٠سم ماء مقطر و٢ :٣ نقطة ميثيل أورانج ويحمض بحامض كبريتيك ثم تضاف صودا حتى لون التعادل عند ذلك يكون البلانك والعينة جاهز لتقدير نسبة الجلسرين.

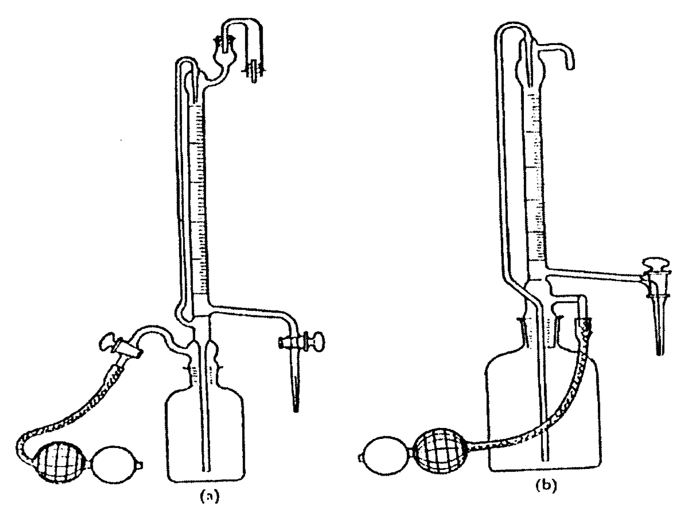


FIG. *II*, *25*, 4.

حسب الخطوات التالية:

١-يضاف ٥٠سم من محلول بيرايوديك لكل من العينة والبلانك.

٢-توضع العينة والبلانك فى الظلام لمدة نصف ساعة.

٣-يضاف ١٠سم من محلول يوديد البوتاسيوم ١٠% للعينة ثم اتبعهم بحوالى ١١٠ ماء مقطر تستخدم لغسيل جدران الدورق والغطاء وتعاير بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم ٠,١عيارى مع استخدام ١سم من محلول النشا ١% كدليل وتستمر فى المعايرة حتى اختفاء اللون الأزرق.

٤-تجرى الخطوات السابقة بالنسبة للبلانك وتؤخذ القراءة.

يجب أن تأخذ العينة ٨٠% أو أكثر مما يأخذه البلانك وإذا قلت عن ذلك تعاد العينة بأخذ وزنه أقل.

الحساب = (ب-ع) × عيارية ثيوكبريتات الصوديوم × ٠,٠٢٣٠٢ × ١٠٠

و

حيث أن ب = عدد سم ثيوكبريتات الصوديوم المستخدمة فى معايرة البلانك.

ع = عدد سم ثيوكبريتات الصوديوم المستخدمة فى معايرة العينة.

و = وزن العينة.

طريقة أخرى لتقدير الجلسرين

تزن ٥ جم من الشحم أو الزيت ويتم تصبينها بمحلول أيدروكسيد البوتاسيوم الكحولى ٠,٥ عيارى بإضافة كمية كافية للتصبين وأغلى لمدة ساعة على حمام مائى ثم بخر الكحول وأذب فى ١٠٠ سم ماء مقطر ثم أضف حامض كبريتيك ١ :٤ بزيادة ١ سم فى وجود دليل فينول رد للتكسير رشح المحلول واستقبل الماء فى دورق معيارى سعة ٢٥٠ سم واغسل الكأس وورقة الترشيح عدة مرات واستقبل الترشيح فى الدورق المعيارى وأكمل للعلامة بالماء المقطر.خذ من الترشيح ٢٥سم بماصة وانقلها لدورق مخروطى سعة ٥٠٠سم وعاير بمحلول ص أ يد مركز ٥٠% حتى ظهور لون أحمر.

استخدم دورق آخر به ٥٠سم ماء مقطر وأضف ٧نقط دليل فينول رد وعاير بالصودا حتى ظهور لون أحمر ويستخدم هذا الدورق كبلانك.

أضف محلول صوديوم ميتابيرايوديت بمقدار ٢٥سم (تركيز المحلول ٦%) واستخدم نفس الكمية مع البلانك.

ضع العينة والبلانك فى الظلام لمدة نصف ساعة.

اخرج العينة والبلانك وأضف ١٠سم ايثيلين جليكول مخفف بنسبة ١ :١ ثم ضعها فى الظلام مره أخرى لمدة ٢٠ دقيقة.

أخرج العينة وأضف إليها ٢٥٠سم ماء مقطر وعاير بمحلول ص أ يد ٠,١عيارى بعد إضافة ٥ نقطة من دليل فينول رد (نقطة النهاية اللون الأحمر) وعند الوصول إلى نقطة النهاية دون القراءة كرر العملية فى الدورق المستخدم كبلانك ودون القراءة.

الحساب = (ب−ع) × عيارية ص أ يد × ٩٢,٠٩ × ٢٥٠× ١٠٠

(١٠٠٠ ×و × ٢٥)

حيث أن ب =عدد سم ص أ يد المستخدم فى معايرة البلانك.

ع = عدد سم ص أ يد المستخدم فى معايرة العينة.

و = وزن عينة الشحم أو الزيت المستخدم فى التصبين فى بداية التجربة.

(النسبة المئوية للحموضة وكيفية تقديرها)

يعصر الزيت أو يستخلص وبه نسبة من الحموضة المنفردة قد تقل أو تزيد حسب عوامل كثيرة منها نوع المحصول – العوامل الجوية – مدة تخزين البذور – التفاعلات التى تنتج من التحليل المائى للبذور – التحلل الإنزيمى ولما كانت البذور تستخدم فى إنتاج الزيت سواء بالعصر أو الإستخلاص بالمذيبات حيث يعد الزيت بعد ذلك إعدادا يستخدمه الإنسان فى الغذاء فقد نصت مواصفات الزيوت والدهون المستخدمة فى الإستهلاك الغذائى على ألا تزيد نسبة الحموضة به عن حد معين عادة ٠,٢% كحد أقصى لذلك تعامل

الزيوت معاملة كيميائية باستخدام محاليل قلوية ذات تركيز معين لمعادلة الزائد من هذه الحموضة ويطلق على عملية معادلة الحموضة الزائدة بعملية التكرير وفى هذه العملية تزال أيضا الفوسفاتيدات والمواد الصمغية اللزجة وفى عملية التكرير تزال الأحماض الدهنية المنفردة التى تتحول إلى صابون يتم التخلص منه بعملية الغسيل بالماء الساخن والشطف أكثر من مره للتخلص منه بالفصل عقب كل غسله على أن يعقب كل عملية غسيل راحة لفترة من الوقت قبل الفصل لتقليل فاقد الزيت فى مياه الفصل وانتهاء الغسيل يتم تقدير الحموضة حتى إذا وصلنا للحدود المسموحة يتم الإنتقال للخطوة التالية وهى التجفيف وتبييض الزيت ويتم تقدير النسبة المئوية للحموضة كما فى الإختبار رقم ٧ والخاص بذلك. كما أن الحموضة الزائدة يمكن التخلص منها بالتكرير الطبيعى عن طريق التقطير بالبخار وهذه الطريقة تقلل الفقد فى الزيت بنسبة كبيرة.

٧-الحموضة

وهى عدد ملليلترات محلول أيدروكسيد الصوديوم ٠,١ عيارى اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة فى وزن معين من الزيت أو الدهن.

الطريقة :

اصهر ورشح العينة ثم اوزن حسب ما يأتى:

إذا كانت الحموضة من ٠,٢ -١% تكون الوزنه ٢٨,٢جم + ٥٠سم ايثانول.

إذا كانت الحموضة من ١ -٥ % تكون الوزنه ١٤,١جم + ٧٥سم إيثانول.

ثم يضاف ٣ نقط دليل فينولفتالين ويغلى الخليط ثم تعاير بمحلول أيدروكسيد الصوديـــــوم ويجب أن يستمر اللون الوردى وهو لون التعادل لمدة ٣٠ ثانية مع الرج المســــتمر ثـــم تحسب النسبة المئوية للحموضة مقدرة كحامض أوليك ويجب أن يكون الكحول متعـــادل قبل بداية التجربة.

طريقة الحساب = عدد سم ص أ يد × عيارية ص أ يد × ٢٨,٢ / وزن العينة

وتختلف المعادلة بإختلاف الوزن المكافىء.

٨ – قياس اللون

تصهر العينة إلى درجة حرارة تزيد عن درجة الانصهار بـــ ١٠ درجات وتملاء الخليـــة الخاصة بجهاز الليفوبوند بالعينة ثم تقاس العينة بتحريك ألوان الجهاز الأحمـــر والأزرق مع ملاحظة تثبيت اللون الأصفر على ٣٥ ثم يقرأ اللون ويسجل.

ويجب أن يراعى ما يلى عند قياس اللون بالخلية مقاس ٥ ١/٤

١–إذا كان اللون الأحمر أقل من ٣,٥ تكون نسبة الأصفر للأحمر ١٠ أصفر :١ أحمر.

٢–إذا كان اللون الأحمر أقل من ٣,٥ –٥ يكون الأصفر ثابت على ٣٥.

٣–إذا كان اللون الأحمر فوق ٥ يكون الأصفر ثابت على ٧٠

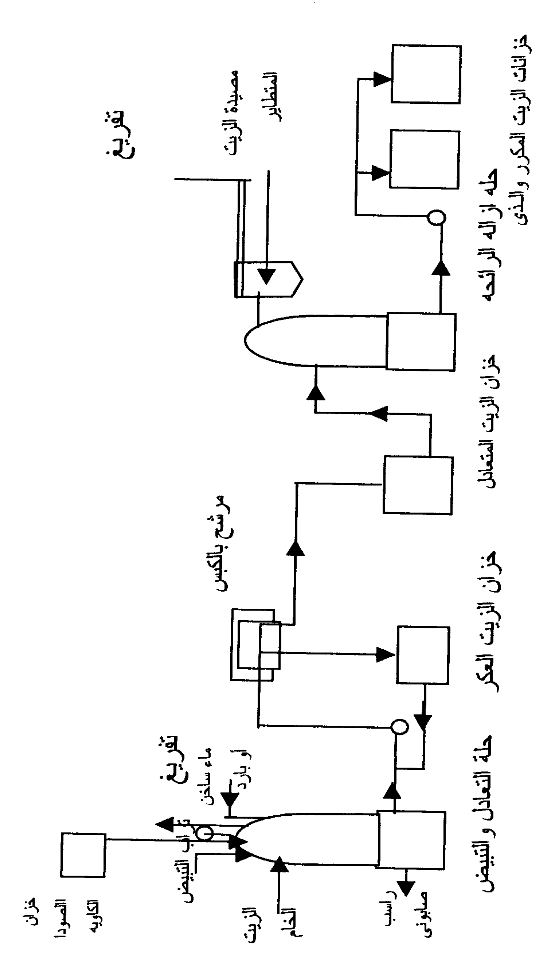
٩ – اختبار تبيض الشحم

يجرى هذا الإختبار على الشحم الخام لمعرفة مدى قابليته وتأثير التبييض عليه للحصـــول على منتج جيد من الصابون يرتقى إلى مرتبة الجودة.

الطريقة:

١–نزن ١٠٠جم من الشحم ثم يسخن حتى درجة ٨٥/٩٠م .

يضاف ٥جم من تراب التبييض ويستمر فى التقليب تحت تفريغ وفى جو من ثانى أكسيد الكربون لمدة ١٥ دقيقة بحيث لاتزيد الحرارة عن ١٠٥ م.



تخطيط لخطوات التكرير و التبييض وإزالة الرائحة

٣-يبرد الشحم ويرشح ثم يقاس اللون ويقارن بلون الشحم الخام قبل بداية التجربة.

١٠ - تقدير المواد الغير قابلة للتصبن

على الرغم من كثرة الطرق التى تتبع فى هذا الإختبار فإن أدق وأنسب هذه الطرق جميعها هى التى سيتم شرحها فيما يلى:

المحاليل المستخدمة: محلول أيدروكسيد بوتاسيوم ٤٨ -٥٠ بومية -كحول إيثايل -محلول كحولى للغسيل ١٠% بالحجم (كحول +ماء) مع إضافة ١سم من دليل فينولفثالين لكل لتر من محلول الغسيل الكحولى -أيدروكسيد صوديوم ٠,٠٢ عيارى- دليل فينولفثالين ٠,٥% - بتروليم ايثير.

الأدوات المستخدمة: قمع فصل ٥٠٠ سم - قابلة سوكسلت ٢٥٠سم - أقماع مخروطية ٥سم ذات ساق طولها ٤سم تستخدم كمكثف.

الطريقة :

١-زن ٥جم ± ٠,١جم من العينة المنصهرة فى دورق ٢٥٠سم.

٢-أضف ٢٥ -٣٠سم كحول ساخن +٥سم أيدروكسيد بوتاسيوم مائية ٤٨ - ٥٠ بومية.

٣-اخلط العينة جيدا وضع قمع على الفلاسكة وضع العينة على حمام مائى وأغلى لمدة ساعة بالضبط مع إضافة كحول للمحافظة على نفس الحجم.

٤-انقل العينة إلى قمع فصل أو مخبار باستخدام ١٠سم كحول ساخن ثم أضف ماء مقطر وكحول للمخبار ليصل الحجم الكلى ٨٠سم ٥٠% منهم كحول وعندما تبرد المحتويات اغسل الفلاسكة بالبتروليم اثير وانقل لقمع

الفصل مع ملاحظة استخدام أقل من ٥٠سم بتروليم اثير فى العمليــة ويــرد المحتويات لحرارة الغرفة ورج بشدة واستمرار لمدة دقيقة ثم ارفع الغطـــاء بإحتراس واغسله بالبتروليم اثير واترك الخليط حتى تتكون طبقتين بوضوح.

٥-إذا تكون املشن يمكن كسره بالجلسرين أو الكحول واسحب طبقة المذيـب بواسطة سيفون إلى قمع فصل آخر يحتــوى علــى ٢٥ســم كحــول ١٠% وإضافة بضع قطرات من الدليل.

٦-كرر عملية الإستخلاص ٤مرات مستخدما فى كل مرة ٥٠سم مذيب.

٧-جمع مرات الإستخلاص الأربعة وضعهم فى قمع فصــل ثــم رج لمــدة ٣٠ثانية وارفع الغطاء واغسل داخل القمع بالمذيب ثم اترك الطبقات لتنفصل واسحب طبقة الكحول لوعاء آخر وترمى.

٨-استمر فى الغسيل باستخدام ٢٥سم كحول ١٠% حتى تكون آخر غســله متعادلة عند استخدام دليل فينولفثالين وانقل المستخلص المغسول الذى يمكــن ترشيحه إلى فلاسكة موزونة واغسل القمع وورقة الترشـــيح عــدة مــرات بالبيتروليم اثير ثم يبخر المذيب فى تيار هواء جاف على حمام مائى وجفـف الفلاسكة على درجة ١٠٥م لمدة ربع ساعة فى الفرن وبـــرد فـــى مجفـــف واوزن وكرر العملية حتى ثبات الوزن.

٩-أضف ٥٠سم كحول متعادل ساخن للباقى بعد الوزن ثـــم يـــترك حتـــى الذوبان ثم أضف فينولفثالين كدليل وعاير بمحلـــول أيدروكســـيد صوديـــوم ٠,٠٢عيارى.

الحساب:-

أ-وزن الأحماض الدهنية فى المستخلص =عدد سم ص أ يد ٠,٠٢ع ×٠,٠٠٥٦

ب-النسبة المئوية للمواد الغير قابلة للتصبن = ٢٠ (وزن الباقى فى القابلة – وزن الأحماض الدهنية فى المستخلص أ).

ملاحظات:-

١-لمنع أى تحليل مائى يجب أن يكون حجم الكحول والماء متساويين ١ : ١

٢-البتروليم اثير يذيب الصابون إلى حد معين لذلك يغسل جيدا بمحلول الغسيل الكحولى للتخلص من الصابون.

٣-يمكن كسر طبقة الإملشن المتكونة بإضافة الكحول أو الجلسرين أو الصودا الكاوية.

٤-الإزالة الكاملة للمواد الغير قابلة للتصبن تعتمد على الرج وأحسن طريقة هى الرأسية لفترة تزيد عن دقيقة.

٥-المعلق الموجود بالمستخلص لايدخل فى الحساب فهى أحماض دهنية وزنها الجزئى عالى.

١١-تقدير نسبة الشوائب

١-وزن ٥ – ١٠ جرام من العينة فى كأس سعة ٢٥٠سم ثم أذب العينة فى الهكسان أو البتروليم أثير.

٢-جفف ورقة ترشيح على درجة ١٠٥م ثم برد الورقة وإوزنها فارغة رشح العينة خلال ورقة الترشيح واستقبل الرشيح الذى يمكن التخلص منه.

٣-اغسل الكأس بالمذيب وسخن ثم انقل إلى ورقة الترشيح واغسلها أيضا ثم كرر عملية الغسيل بالمذيب لورقة الترشيح حتى يتم التخلص من آثار الدهون ثم ضع

ورقة الترشيح فى الفرن لمدة نصف ساعة على درجة ١٠٥م. ثم أخرجها من الفرن وضعها فى المجفف لتبرد ثم إوزنها دون الوزن.

الحساب = (ع − ب) × ١٠٠
و

حيث أن ع = وزن ورقة الترشيح + المتبقى عليها

ب = وزن ورقة الترشيح فارغة

و = وزن العينة.

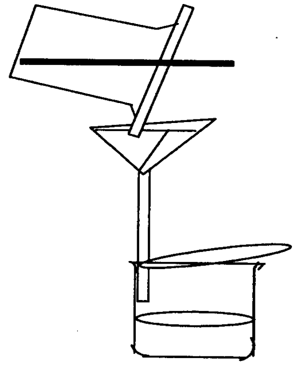


Fig.II, 35,1 .

١٢ – اختبار كرايس للكشف عن التزنخ

الطريقة:

١–أوزن ١٠جرام من العينة ثم سخن لدرجة الدفيان.

٢–أضف ١٠سم من محلول الفلوروجليسينول ٠,١% فى الأثير الإيثيلى.

٣–انقل الجميع إلى قمع فصل سعة ١٠٠سم.

٤–أضف لقمع الفصل ١٠سم حامض أيدروكلوريك (كثافة ١,١٨) ورج باحتراس ثم اترك العينة للراحة حتى تنفصل لطبقتين.

٥-خذ الطبقة السفلية ورشحها واستقبل الراشح في خلية مقاسها بوصة ثـــم قس اللون في جهاز الليفوبوند.

التعبير عن النتيجة

(معامل الزناخة = وحدات حمراء بتدريج الليفوبوند)

١-بالنسبة للون الأحمر الشاحب جدا لايشير بالضرورة إلى زناخة.

٢-إذا زاد اللون الأحمر على ٣وحدات يشير ذلك إلى زناخة أولية.

٣-إذا كان اللون الأحمر بين ٣-٨ وحدات يشير إلى نهاية مرحلة التحضيـن Induction stage وتكون الزناخة بسرعة خصوصا أن فترة التحضين Induction period قد بدأت.

٤-إذا كان اللون الأحمر فوق ٨ وحدات يشير ذلـك إلـى زناخـة محـددة واضحة.

ملاحظات

- يجب توخي الحذر عند استخدام ورج الإيثير الساخن.
- عند إجراء الزناخة على الصابون يتم الحصول على الأحماض الدهنية من الصابون وتكملة التجربة بنفس الأسلوب الموضح عاليه.
- إجراء عملية المعالجة بحامض الفوسفوريك لكل من الزيوت الخام والشـحوم يؤدي إلى تحسين صفات هذه الزيوت وزيادة مقاومتها للتزنخ كذلك عمليـات التكرير بالقلوي والتبييض لها تأثير جيد نحو تثبيط عملية التزنخ.
- تخزين الزيوت والشحوم في تنكات من الحديد الغير معزول من الأسباب المؤثرة على التزنخ كذلك استخدام صودا كاوية معبأة في براميل حديـد

واستخدام هذه الصودا فى تصنيع الصابون بعد تسييحها وإذابتها من العوامـــل المؤدية إلى حدوث تزنخ ولتلافى ذلك يجب استعمال تنكات تخزيـــن الشـــحوم والزيوت المصنوعة من الأستنلستيل أو الحديد المغطى بطبقة عازلة لاتتفـــاعل مع الأحماض الدهنية واستخدام صودا سائلة أو قشور معبأة فى شكاير.

- عمليات المعالجة بحامض الفوسفوريك والتكرير بمحلول صودا كاويـــة بتركيز ٤- ٥% للشحوم والزيوت الخام وكذلك التبييض بعـــد عمليـــات المعالجة السابقة يعطى نتائج جيدة بالنسبة لتقليل الزناخة.

ولمعرفة تأثير هذه العمليات الصناعية أجريت بعض التجارب على الشـــحم الحيوانى وزيت نوى النخيل وكانت النتائج كما هى موضحة بالجدول التالى:

المواصفه	الشحم الحيوانى				زيت نوى النخيل			
	شحم خام	شحم معالج بحامض الفوسفوريك	شحم معادل بالصودا	شحم مبيض	زيت نوى نخيل خام	زيت معالج بحامض الفوسفوريك	زيت معادل بالصودا	زيت مبيض
الحموضه	%٢,٤٨	%٢,٦٩	%٠,٣	%٠,٣٥	% ٨,٤٤	% ٨,٥	% ٧,٤٤	%٧,٥
اللون مقاس بخليه ٥ ١/٤	٤,٢احمر	٣ أحمر	١,٥ أحمر	٠,٨ أحمر	٧ أحمر	٣,٣احمر	٣,٣احمر	٢,٦ أحمر
رقم البيروكسيد	٤,١٢ ملليمكافىء	٢,٤٨ ملليمكافىء	٢ ملليمكافئ	٠,٢ ملليمكافىء	١,١ ملليمكافئ	٠,٦ ملليمكافئ	١,١ملليمكافئ	٠,٥٨ ملليمكافئ
الزناخه بخليه ١	٣,٤ احمر	٣,٢ أحمر	٢ أحمر	١,٦ أحمر	١٠,١ احمر	٧ أحمر	٥,٣ أحمر	٥ أحمر

تعتمد كل الاختبارات الكيماويه لكشف التزنخ على وجود الالدهايد فمثلا هذا الاختبار Kreis test يعتمد على وجود ابيهيدرن الدهايد epihydrin aldehyde

١٣-تقدير الرطوبة

١-تقلب العينة جيدا.

٢-يوزن طبق من الألمونيوم ذو غطاء سبق تجفيفه وتـبريده فـي مجفـف وتدون الوزنه.

٣-نزن بالطبق ٥جرام من العينة ثم توضع فى فرن على درجـة حـرارة ١٠٥م لمدة ثلاث ساعات.

٤-تخرج العينة ثم توضع فى مجفف لتبرد ويدون الوزن.

٥-تكرر عملية التجفيف والتبريد والوزن حتى ثبات الوزن.

طريقة الحساب = (ع ــ ب) ×١٠٠ / و

حيث أن ع = وزن الطبق + العينة قبل التجفيف.

ب = وزن الطبق + العينة بعد التجفيف.

و = وزن العينة.

١٤-تقدير رقم البيروكسيد

وهو مقياس للبيروكسيدات المحتواه فى الزيت أو الدهن ويعبر عنـه بعـدد المليلترات من محلول ٠,٠٠٢ عيارى من ثيوكبريتات الصوديوم لكل جـرام من الزيت أو الدهن.

الطريقة:

١-نزن ٥جرام من الزيت أو الدهن.

٢-نضع ٣٠سم من مخلوط الإذابة المكون من حامض الخليـــك الثلجـــى + الكلوروفورم بنسبة ٣ :٢ بالحجم.

٣-نضع $\frac{١}{٢}$ سم من محلول مشبع من يوديد البوتاسيوم.

٤-نرج العينة لمدة دقيقة بعد ذلك نضف ٣٠سم ماء مقطر.

٥-تعاير العينة بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم ٠,٠٠٢ عيارى حتى قـــرب اختفاء اللون الأصفر فيضاف ١سم من دليل النشا ١% ويستمر فى المعـــايرة حتى اختفاء اللون الأزرق.

٦-يجرى اختبار بلانك للتأكيد من سلامة المحاليل والكواشف.

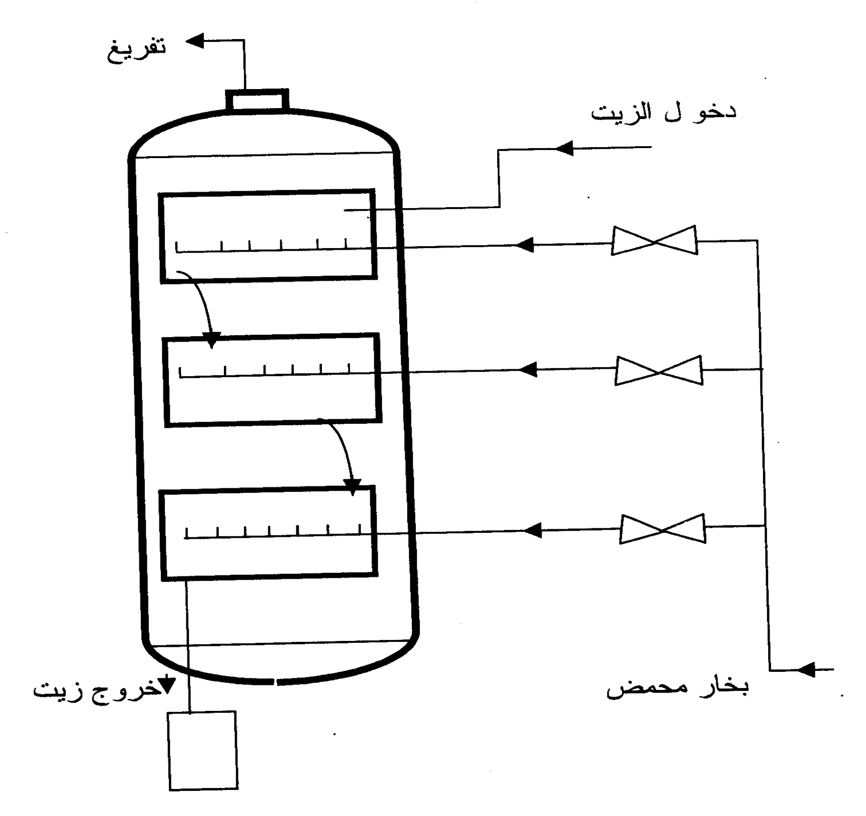
طريقة الحساب = $\frac{(ع - ب) \times ٢}{و}$

حيث أن ع = عدد سم ثيوكبريتات الصوديوم ٠,٠٠٢ عيارى المستخدم فـــى العينة.

ب = عدد سم ثيوكبريتات الصوديوم ٠,٠٠٢ عيارى المستخدم "البلانك".

و = وزن العينة.

ومن العمليات الأساسية فى صناعة الزيوت والدهون المؤثـــرة علـــى رقـــم البيروكسيد هى عملية التبييض حيث يقوم تراب التبييض بادمصاص منتجات الأكسدة الثانوية بعد تكسير البيروكسيدات وفى عملية إزالة الرائحـــة وعنـــد تعريض الزيت لدرجة حـــرارة أعلـــى مـــن ١٧٠م يحـــدث هـــدم لبـــاقى



تخطيط لحلة إزالة الرائحة بالطريقة المستمرة

البيروكسيدات والألدهيدات لدرجة يصل معها رقم البيروكسيد إلى صفرويكون معدل الزيادة بطيء نسبيا إذا توافرت عمليات التبريد بعد إزالـــة الرائحـــة لدرجة ٥٠م والتعبئة بعد تمريره فى أجهزة التبريد ثم التغطية والتعبئة فـــى جو خامل من غاز النتروجين.

١٥- اختبار النتر (للشحم أو الزيت)

ويقصد به تعيين درجة الحرارة التى يبدأ عندها تجمد الأحماض الدهنيـــة أو هى أقصى درجة حرارة يتجمد عندها الحامض الدهنى.

الطريقة

١- خذ ١١٠ جم جلسرين بوتاسي فى كأس سعة لـــتر (ويحضـــر بإذابـــة ٢٥٠جم أيدروكسيد بوتاسيوم فى ١٢٥٠جرام جلسرين).

٢-يتم تسخين ال١١٠جم جلسرين بوتاس لدرجة ١٣٠م.

٣-يضاف ٥٠جم من الشحم أو الزيت بعد التجفيف والترشيح ثم التقليب حتى يتم التصبين بشم رائحة الصابون وظهور طبقة رائقة.

٤-بعد تمام التصبن يذاب الصابون فى الماء الساخن ثم يتم فصل الأحمـــاض الدهنية بإضافة حامض يد كل ١ :١ أو حامض كبريتيك ١ :٤ ثم يتم الغسيل وسحب الماء عدة مرات حتى تمام التخلص من آثار الحامض.

٥-بعد ذلك تجفف عينة الأحماض الدهنية وترشح ثم يقاس لها درجة تجمـــد الحامض الدهنى.

٦-ارتفاع الحامض الدهنى فى الأنبوبة الخاصة بالجهاز ٥,٧سم.

٧-يوضع ترمومتر مقسم لأقرب ٠,٢م وتغطى الأنبوبة ويتم التقليب بمقلـــب خاص من أسفل إلى أعلى فى اتجاه رأسى وتكون درجة حرارة الأحمـــاض الدهنية عند بداية التجربة أعلى من انصهارها بعشر درجات مئوية يســـتمر فى التقليب حتى ثبوت درجة الحرارة لمدة ٣٠ثانية أو ارتفاعها عند هذا الحد تؤخذ قراءة الترمومتر أى أن القراءة تؤخذ عند ثبوت درجة الحـــرارة فـــإذا

ارتفعت تؤخذ القراءة بعد الإرتفاع أما إذا انخفضت بعد الثبوت فينتظر وتراقب درجة الحرارة التى عندها ترتفع مرة أخرى وتكون هى أقصى درجة حرارة يتجمد عندها الحامض الدهنى.

- هذا وقد تم تصميم جهاز مبسط لإجراء هذا الإختبار بمعامل الشركة.

طريقة تقدير درجة إنصهار الدهون

الأجهزة المستخدمة:

-أنابيب شعرية قطرها الداخلى من ١,١-١,٣ملليمتر والخارجى ١,٤ - ١,٧ملليمتر وطولها من ٥٠ - ٦٠ملليمتر.

-ترمومتر مدرج إلى أقسام كل منها ٠,٢م.

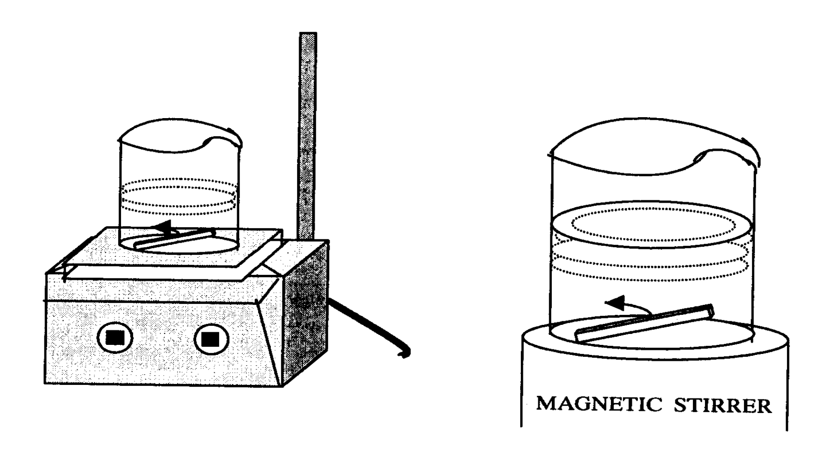
-كأس زجاجى سعة ٥٠٠ملليمتر.

-قلاب ميكانيكى.

<u>* طريقة العمل:</u>

يصهر الدهن فى أقل وقت ممكن عند درجة حرارة لاتزيد على عشر درجات مئوية فوق نقطة الإنصهار الكلى للدهن ويمزج جيدا بطريق الرج ويبعد الكأس عن مصدر الحرارة قبل وصول الدهن المنصهر إلى الدرجة المشار إليها. وإذا تبين أن الدهن المنصهر غير رائق فيسخن عند درجة حرارة لاتزيد على ١٠درجات مئوية فوق الإنصهار الكلى للدهن ويرشح وهو لايزال سائلا خلال ورقة ترشيح مفتوح المسام وسبق تجفيفه مع استعمال قمع زجاجى مسخن من الخارج بغلاف بخارى يمكن إضافة كبريتات الصوديوم اللامائية إلى الدهن المسال قبل عملية الترشيح لإزالة آثار الرطوبة منه.

يسخن الدهن وعند وصول درجة حرارته إلى حوالى ١٠درجات مئوية فـوق درجة انصهاره تغمس الأنبوبة الشعرية فيه حتى يصعد عمـــود طولـــه ١ ± ٠,٢سنتيمتر يجمد عمود الدهن فى الأنبوبة بخفض درجة حرارته بســــرعة إلى درجة الصفر المئوى وتحفظ العينة عند هذه الدرجة لمدة ثلاثين دقيقة مع احتساب الفارق المترتب على ذلك فى درجة الإنصـــهار تلصـــق الأنبوبـــة بالترمومتر بواسطة قطعة رقيقة من المطاط بحيث يكون الدهن فى محــــاذاة زئبق الترمومتر يعلق الترمومتر فى وسط كأس يحتوى على ٣٥٠ملليمـــتر من الماء ويسخن الكأس برفق مع تقليب الماء جيداً بحيث ترتفـــع حرارتـــه بمعدل ٢م فى الدقيقة وتلاحظ درجة حرارة الماء التى يبدأ عندها الدهن فـــى الصعود فى الأنبوبة وتسجل هذه الدرجة على أنها درجة انصهار الدهن.



جهاز تقدير درجة الانصهار

١٧-اختبار التعكير وكيفية إزالة الإستيارين

يطلق على عملية إزالة نسبة من الجليسريدات المشبعة فى الزيت ليظل لونـه لامعا على درجات الحرارة المنخفضة

(درجة حرارة الثلاجة اسم إزالة الإستيارين Winterization "ويتصلـب زيـت بذرة القطن عند درجات حرارة أقل من ٣٢ف عنـد إزالـة الجليسـريدات المشبعة ويمكن معرفة نسبة الجليسريدات المشبعة (أو الإستيارين) بعد معرفة الرقم اليودى للزيت. وتوضع أحواض إزالة الإستيارين فى حجرات معزولـة مجهزة بوسائل التبريد وتملأ هذه الأحواض بالزيت الجـاف علـى درجـة حرارة ٩٠ -٩٥ف وأحيانا تزود أحواض إزالة الإستيارين بملفات تـبريد وعادة تضبط درجات الحرارة بحيث يمكن خفض درجـة حـرارة حوالـى ٢٠طن زيت إلى درجة ٣٧ -٤٠ف بدرجة متجانسة خلال ثلاثة أيام ويجـب ملاحظة إنخفاض درجة الحرارة كل ساعة لأنه عند تبلـور الجليسـريدات المشبعة من الزيت تنطلق حرارة كامنة تسبب ارتفاع درجة محتويات الحلـة حوالى ٢-٣ف وعند امتصاص هذه الحرارة تبـدأ درجـة الحـرارة فـى الإنخفاض ويمكن تحديد ابتداء ترشيح الزيت من الحلـة عنـد ملاحظـة ان انخفاض درجات الحرارة لايكون متبوعا بارتفاع فى درجة الحرارة النـاتج عن بلورة الجليسريدات وعند الترشيح تكون المرشحات فى حجرات مـبردة على درجة ٣٦ -٣٨ف ويكون الضغط خلال المرشحات ثابتـا ثـم نـأتى لكيفية إجراء اختبار التعكير :

الأجهزة المستخدمة:

زجاجة عديمة اللون جافة نظيفة سعة ١٠٠ أو ١١٥ملليمتر –حمام به ثلج وماء.

طريقة العمل:–

قبل اجراء هذا الإختبار يراعى أن تكون العينة خالية تماما من الرطوبة وذلك بتجفيفها لمدة $\frac{١}{٢}$ساعة عند درجة حرارة لاتقل عن١٣٠ م ثم ترشح كمية منها باستخدام ورق ترشيح تام الجفاف ويجب أن يكون الزيت بعد ترشيحه رائقا تماما تملأ الزجاجة بالزيت المرشح وتغلق بسدادة من الفلين ويحكم الغلق بالبرافين ثم تغمر تماما في حمام يحتوى على ثلج مجروش ويراعى أن يظل الحمام ممتلئا بالثلج بإزالة الماء الزائد وإضافة ثلج جديد حسب الحاجة وبعد مضى ساعتين ترفع الزجاجة من الحمام وبفحص الزيت يدل ظهور أى عكارة (تغبيش) فيه على وجود الإستيارين.

١٨– **طريقة الكشف عن العامل المساعد (النيكل) فى الزيوت المهدرجة**

يوزن بالضبط حوالى ١٠٠جرام من عينة الزيت المهدرج فى دورق مخروطى سعة ٥٠٠ملليمتر ويضاف إليها ١٠٠ملليمتر حامض أيدروكلوريك كثافة ١,١٢ ويوضع على حمام مائى لمدة ٣ساعات مع التقليب المستمر كل١٠ دقائق ويترك الخليط ليبرد حتى يتجمد الزيت المهدرج ثم تفصل الطبقة الحمضية وترشح على ورقة ترشيح مبللة ويستقبل الترشيح فى طبق صينى . يبخر الترشيح على حمام مائى إلى حجم حوالى ٥٠ملليمتر ويضاف إليه ٢ملليمتر حمض نتريك ويستمر فى التبخير حتى الجفاف. يذاب المتبقى

فى ٥ملليمتر من الماء المقطر ويضاف إليه بضع نقط من أيدروكسيد الأمونيوم المخفف ثم يضاف إليه ١ملليمتر من محلول كحولى من ثنائى ميثيل جلايكوزيم (تركيز ١%) يدل ظهور لون أحمر أو راسب أحمر على وجود النيكل.

ملاحظات:

١-يجرى اختبار ضابط على زيت عادى غير مهدرج من نفس فصيلة زيت العينة للتأكد من عدم وجود آثار نيكل فى الكواشف.

٢-ولايفوتنا أن نذكر كيفية تحضير النيكل كعامل مساعد فى الهدرجة حيث يتم خلط نسبة من ملح فورمات النيكل مع وزن معلوم من الزيت وتسخين الخليط تحت تفريغ حيث ترفع الحرارة إلى ١٥٠م لمدة ساعتين حيث يتم التخلص من الماء أولا وهى ماء التبلور الموجودة بفورمات النيكل ثم ترفع الحرارة إلى درجة ١٥٨م للتخلص من الهيدروجين وذلك لمدة ساعتين أيضا ثم ترفع الحرارة لدرجة ٢٥٠م فيحدث فوران لمستحلب النيكل والمساعدة على تكبير حبيبات العامل المساعد فيسهل فصله من الزيت وتستغرق هذه العملية حوالى ٢٠ساعة وتعتبر من أدق العمليات ويلزمها خبرة خاصة وعليها يتوقف نوع الناتج وبالتالى عملية الهدرجة ولإختزال فورمات النيكل أي تحويلها إلى معدن النيكل النقي نجد أنه يتركب فورمات النيكل من :
ماء +أيدروجين +ثانى أكسيد الكربون + نيكل = فورمات نيكل.

١٩- اختبار هالفن لزيت القطن

اختبار هالفن للكشف عن زيت بذرة القطن وتتلخص هذه الطريقة في استخدام محلول هالفن الذى يتركب من محلول الكبريت فى ثانى كبريتيد الكربون تركيز ١% مضاف إليه حجم مساو من الكحول الإميلى.

طريقة العمل:

يوضع ٥ملليمتر من العينة فى أنبوبة اختبار ثم يضاف إليها ٥ملليمتر من محلول هالفن وتسد الأنبوبة بمكثف هوائى ويغلى الخليط لمدة ½ساعة على الأقل فى حمام محلول ملحى يدل ظهور لون أحمر على وجود زيت بذرة القطن.

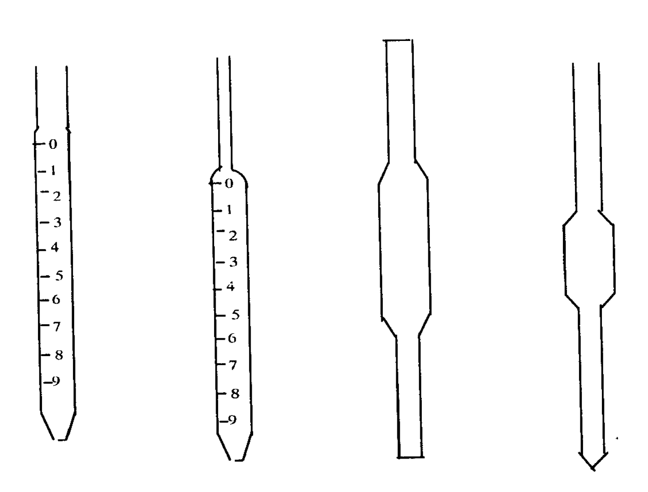
ملاحظات:-

١- لايستجيب زيت بذرة القطن الذى يكون قد سخن أصلا إلى حوالى ٢٥٠م لمدة ١٠دقائق لهذا الإختبار.

٢-يستعمل اختبار هالفن عادة للكشف عن غش الزبد والشحم باستيارين بذرة القطن ومع ذلك فإن الزبد والشحم الناتجين عن أبقار وخنازير مغذاة بكسب بذرة القطن يعطيان نتيجة ايجابية وعلى ذلك يجب مراعاة الدقة عند تفسير النتائج.

٣-تعتبر الصبغات الموجودة فى زيت بذرة القطن من المكونات التى تؤثر فى تصنيع الزيت ويعتبر الجوسيبول الصبغة الرئيسية الموجودة فى لب البذرة حوالى ٢% من لب البذرة وتختلف نسبة تبعا لعوامل كثيرة مثل الصنف والمنطقة ودرجة النضج وطول فترة التخزين والجوسيبول غير ثابت

على درجات الحرارة العالية كما أن الصبغات الأخرى التى تنتمى للجوسيبول أقل منه ثباتا وإن من الأغراض الأساسية لطبخ بذرة القطن هدم أو تثبيت التأثير السام لمثل هذه المركبات الفينولية المعقدة.



٢٠- تقدير الصابون فى الزيت

هو تقدير محتوى الزيوت بعد عملية التعادل والتكرير من أوليات الصوديوم.

المحاليل المستخدمة :

١-أسيتون يصل محتواه من الماء ٢%.

٢-محلول ٠,٠١ عيارى من حامض يد كل.

٣-دليل البروموفينول بلو (ويحضر بإذابة ١جرام منه فى كحول الإيثايل ٩٥%.

الطريقة:

١-نأخذ ٥٠سم من الأسيتون (٢% ماء) أى ٤٩سم أسيتون + ١سم ماء مقطر ويضاف إليه نصف سم من الدليل ويعاير بالحامض أو القلوى ٠,٠١عيارى حتى يصير اللون أصفر.

٢-نزن ٤٠جم من العينة ثم يضاف إليها الأسيتون المتعادل وتسخن على حمام مائى وترج العينة بمحتوياتها حتى ذوبان الصابون ثم تترك لتنفصل إلى طبقتين مع المحافظة على الماء المضاف من فقدانه لتأثير ذلك على التقدير.

٣-تعاير العينة بحامض يد كل ٠,٠١عيارى حتى زوال اللون الأزرق ثم يسخن المحلول مرة أخرى للتأكد من أن الطبقة العليا صفراء بصفة مستديمة وإذا حدث أى تغيير تستمر فى إضافة الحامض حتى ثبات اللون وعدم تغيره ثم تؤخذ القراءة.

النسبة المئوية للصابون الذائب محسوبة كأولويات صوديوم.

الحساب = [عدد سم حامض يد كل × عيارية يد كل ×٣٠٤ × ٣٦,٥ ×١٠٠]

وزن العينة × ٣٦,٥ ×١٠٠٠

ملاحظات

١-تعطى الوزنه المأخوذة فى هذا الإختبار نتيجة إيجابية فى التقدير بسهولة تامة. وتعتبر هذه الطريقة مناسبة إذا كانت نسبة الصابون لاتزيد عن ٠,٠٥%.

٢-يستحسن عند زيادة نسبة الصابون تقليل الوزنة إلى عشر(٠,١) المذكورة فى التجربة.

ويجب أن ننوه إلى أننا قد تكلمنا عن عملية التكرير بالقلوى للتخلص من الأحماض الدهنية المنفردة الموجودة بالزيوت والدهون لتصل إلى ٠,٢%

كحد أقصى حتى يمكن استخدام الزيوت والدهون فى الإستهلاك الغذائى للإنسان ويترتب على استخدام القلوى تكوين صابون بالزيت يجب التخلص منه بعملية الغسيل بالماء الساخن والشطف أكثر من مرة حتى يصل محتوى الزيت من الصابون إلى ٥٠جزء /مليون كحد أقصى محسوب كأوليات الصوديوم ويجرى تقدير الصابون كما وضحنا بعالية

٢١ – رقم الأسيتيل Acetyl Value

وهو عدد ملليجرامات أيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة حامض الخليك الناتج عن تصبن جرام واحد من المواد الدهنية الأسيتيلية. ويدل هذا الرقم عادة على الأحماض الأيدروكسيلية الموجودة غير أن قيمته كثير ما تتأثر بالكحوليات المنفردة كالفيتوسيترول والكوليسترول وهى مركبات توجد بمقادير ضئيلة بالمواد الدهنية الغذائية وتتراوح قيمة أرقام الأسيتيل للزيوت والدهون الرئيسية مابين ٣–١٥ ويستثنى من ذلك زيت الخروع الذى تبلغ قيمته ١٥٠، وتتأثر قيمة هذا الرقم بالأحماض العضوية الذائبة ولذلك يجب تقديرها على حده ثم تصحح القيمة.

وتتلخص طريقة الإختبار فيما يلى:

١–يؤخذ ١٠جم من المادة الدهنية ثم يضاف إليها أكثر من ضعف مقدارها من انهيدريد حامض الخليك وتغلى فى دورق مستدير القاع مزود بمكثف عاكس ويستمر الغليان لمدة ساعتين.

٢–ينقل المخلوط الناتج فى كأس سعة لتر تحتوى على ٥٠٠سم٣ ماء مقطر ساخن ويغلى لمدة نصف ساعة ويجب امرار تيار مستمر من غاز ثانى أكسيد الكربون فى المزيج خلال أنبوبة تعلو قاع الكأس بقليل ثم يترك المخلوط حتى ينفصل إلى طبقتين فيفصل الماء بالسيفون وتغلى الطبقة الدهنية مع مقادير متجددة من الماء حتى يتم فصل جميع الأحماض المنفردة.

ويختبر الماء فى هذه الحالة بالدليل ويكفى عادة الغليان ثلاث مرات ويجب الحذر دون الغسيل لمدة طويلة من الوقت منعا لإنحلال المادة الأسيتيلية وانخفاض رقم الأسيتيل بالتالى.

٣-بعد أن يتم الفصل (فصل الأحماض الدهنية بالغسيل المتكرر) تفصل المادة الدهنية الأسيتيلية بعناية من الماء بواسطة قمع فصل ثم تجفف المادة الناتجة.

٤-يوزن ٢ -٥جم من المادة الدهنية الأسيتيلية الجافة وتصبن بواسطة مقدار معروف من البوتاسا الكحولية المعيارية ثم يبخر الكحول فوق حمام مائى ويذاب الصابون فى ماء دافىء ويضاف إليه قدر من حامض الأيدروكلوريك يعادل المقدار المضاف من البوتاسا الكحولية ويسخن المزيج تسخينا هينا على الحمام المائى حتى تتكون طبقة من الأحماض الدهنية على السطح.

٥-تنقل الأحماض الدهنية إلى ورقة ترشيح وترشح خلال ورقة مبللة بالماء وتغسل الأحماض الدهنية بالماء الذى سبق غليه ويكرر الغسيل حتى يصبح ماء الغسيل متعادلا للتأكد من استخلاص المادة الحمضية وتقدر الحموضة فى مجموع السائل المترشح وماء الغسيل بواسطة محلول أيدروكسيد الصوديوم عشر (٠،١)عيارى فى وجود دليل فينولفثالين.

٦-تؤخذ عينة يتراوح وزنها من ٢ -٥جم (تعتبر كبلانك) من المادة الدهنية الأصلية وتصبن فقط (بدون معاملة بأنهيدريد الخليك) وتتبع فى ذلك الخطوات (٤ ،٥) ثم تطرح عدد السنتيمترات المكعبة من المادة القلوية المستعملة فى معادلة الأحماض الدهنية الذائبة فى السائل المترشح وماء الغسيل من العدد المقابل له فى حالة الأحماض الدهنية الأسيتيلية ويضرب الرقم الناتج فى المعامل ٥,٦١ ويقسم على عدد الجرامات من الدهن فيكون الناتج هو الرقم الأسيتيلى .

ملاحظات:

* يجب أن يدرك القارىء أن هذا الإختبار موضع أخطـــاء كثــيرة خصوصاً عند ارتفاع تركيز الأحماض الطيارة والأحماض الذائبـــة الدهنية.

- نظراً لتطاير حامض الخليك مع بخار الماء فإنه يمكـــن إتمـــام فصله بواسطة التقطير وفى هذه الحالة يفضل استعمال حـــامض الكبريتيك بدلاً من الأيدروكلوريك لإطلاق الأحماض الدهنية.

مواصفات الجودة الواجب توافرها فى المنتج النهائى للزيوت والدهن

نوع الزيت أو الدهن /المواصفة	المسلى النباتى	زيت أولين النخيل	زيت بذرة الكتان	زيت فول الصويا	زيت عباد الشمس	زيت بذرة القطن	ملاحظات
١- المواصفات العامة .	خالى من الرئحة الغريبة والتغيير فى الطعم وخالى من شحم الخنزير والشوائب ومتجانس القوام مرهمى أو محبب	خالى من المواد الغريبة والتزنخ وأى زيوت أخرى	خالى من أى زيوت أو دهون أخرى خالى من التزنخ ورائق وبقايا المواد الأولية المستخرج منها ويضاف له مضادات أكسدة .	خالى من أى زيوت أخرى رائق خالى من التزنخ وبقايا المواد الأولية .	خالى من أى زيوت أخرى خالى من الزناخة وبقايا المواد الأولية المستخرج منها ورائق	خالى من أى زيوت أخرى خالى من الزناخة ورائق وخالى من بقايا المواد الأولية المستخرج منها ويعطى نتيجة إيجابية لهالفن .	باقى المواصفات مثل الرقم اليودى ورقم التصبن ومعامل الإنكسار والوزنالنوعى وغير ذلك موجودة بجدول الثوابت الأساسية للزيوت النباتية فى نهاية الكتاب
٢- نسبة الرطوبة	لاتزيد نسبة الرطوبة والمواد المتطايرة عن ٠,٢%	لاتزيد عن ٠,٢% شاملة الشوائب +الرطوبة	لاتزيد عن ٠,٣%	لاتزيد عن ٠,٢%	لاتزيد عن ٠,٢%	لاتزيد عن ٠,٢%	
٣- نسبة الحموضة	لاتزيد عن ٠,٢% مقدره كحامض أوليك	لاتزيد عن ٠,٢% مقدره كحامض أوليك	لاتزيد عن ٢,٣% مقدره كحامض أوليك	لاتزيد عن ٠,٢% مقدره كحامض أوليك	لاتزيد عن ٠,٢% مقدره كحامض أوليك	لاتزيد عن ٠,٢% مقدره كحامض أوليك	
٤- درجة الإنصهار	بين ٣٦-٤٠م	لاتزيد عن ٢٥م					
٥- رقم البيروكسيد	لايزيد عن ٥ ملليمكافئ من الأكسجين الفعال/كجم	لايزيد عن ١٠ ملليمكافئ من الأكسجين الفعال/كجم	لايزيد عن ١٠ ملليمكافئ من الأكسجين الفعال/كجم	لايزيد عن ١٠ ملليمكافئ من الأكسجين الفعال/كجم	لايزيد عن ١٠ ملليمكافئ من الأكسجين الفعال/كجم	لايزيد عن ١٠ ملليمكافئ من الأكسجين الفعال/كجم	
٦- اللون	٣٥أصفر، ٧ أحمر مقاس بخلية ٥ ١/٤ بوصة	٣٥أصفر، ٧ أحمر مقاس بخلية ٥ ١/٤ بوصة		٣٥أصفر، ٧ أحمر مقاس بخلية ٥ ١/٤ بوصة	٣٥أصفر، ٧ أحمر مقاس بخلية ٥ ١/٤ بوصة	٣٥أصفر، ٧ أحمر مقاس بخلية ٥ ١/٤ بوصة	
٧- النيكل	خالى من النيكل						
٨- الشوائب غير الذائبة	لاتزيد عن ٠,٥% بالوزن	لاتزيد عن ٠.٠٠٥% بالوزن	لاتزيد عن ٠,١%	لاتزيد عن ٠.٠٠٥%	لاتزيد عن ٠.٠٠٥%	لاتزيد عن ٠.٠٠٥%	
٩- الصابون	لاتزيد عن ٠,٠٠٥% بالوزن	لاتزيد عن ٠,٠٠٥% بالوزن		لاتزيد عن ٠,٠٠٥% بالوزن	لاتزيد عن ٠,٠٠٥% بالوزن	لاتزيد عن ٠,٠٠٥% بالوزن	


الباب الثانى
التحاليل التى تجرى على الصابون

الباب الثاني

التحاليل التي تجرى على الصابون

قبل الحديث عن التحاليل التي تجرى على الصابون سوف نتكلم باختصار عن المواد الدهنية المستخدمة في صناعة الصابون وأساسيات تصنيعه ويمكن تصنيف المواد الدهنية إلى الآتي:

١- المواد الدهنية الصلبة وهي ــ استيارين النخيل ــ زيت جوز الهند ــ زيت نواة النخيل .

٢- المواد الدهنية اللينة ؛ زيت ثمر النخيل .

٣- المواد الدهنية السائلة سهلة الجفاف وهي ؛ زيت الجوز زيت بذر الكتان ــ الصويا ــ عباد الشمس .

٤- مواد دهنية سائلة متوسطة الجفاف . زيت جنين الذرة ــ السمسم ــ جرمة الارز ــ رجيع الكون ــ بذرة القطن .

٥- مواد دهنية سائلة عسرة الجفاف . زيت الفول السودانى . زيت الزيتون ــ زيت الخروع ــ زيت اللوز . وسوف يتطرق الحديث عن معظم هذه المواد الدهنية باختصار مع وجود جدول رقم ٤ لدرجة التصبن ورقم ٥ لكمية الجلسرين ويطلق على هذه المواد الدهنية (زيوت وشحوم) باسم الدهون المتعادلة أو الجليسيريدات أى التى ليست بالحمضية أو القلويه للتفريق بينها وبين الاحماض الدهنية التى تتفاعل تفاعل الاحماض . وهذه الاحماض الدهنية لا توجد فى المواد الدهنية مطلقة الا إذا خزنت البذور الزيتية أو الشحوم لمدة طويلة فى جو غير ملائم فيعتريها الفساد فتتولد بها الاحماض الدهنية المطلقة (وتصير) زنخة هذه المواد الدهنية المتعادلة (الجليسريدات) مركبة تركيباً كيميائياً من أحماض دهنية وجليسيرين بنسب مختلفة في كل زيت وفي كل شحم فإذا تشقق الجليسرين أو انفصل عن

المواد الدهنية المتعادلة (الجليسيريدات) نحصل على الأحماض الدهنية المختلفة الموجودة في كل زيت أو شحم .

وينشق الجليسرين عن المواد الدهنية المتعادلة بطرق عديدة منها معاملة الدهن المتعادل بالصودا الكاويه فينفصل الجلسرين وتتكون أحماض دهنيه هذه الاحماض الدهنيه إذا اتحدت باحدى القلويات كونت ملحاً يسمى بالصابون وعلى هذا الاساس الكميائى قامت صناعة الصابون .

هذا التفاعل الكميائى يحصل مثلة فى كثير من المركبات مثال ذلك ملح الطعام (كلوريد الصوديوم) فاسم ملح يطلق فى الكمياء على الاجسام المركبة من قاعدة وحمض وليس لها صفات أحدهما فهى لا حمضية ولا قلويه لاننا لا نجد فى كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) ظواهر الكلور ولا ظواهر الصوديوم .

والصابون اذا هو فى العرف الكميائى كغيره من الاملاح أى انه عبارة عن ملح تكون من اتحاد الاحماض الدهنية التى انفصلت من الدهن المتعادل مع القاعدة الصوديوم أو البوتاسيوم او من الاثنين أو مع الامونيا . والاحماض الدهنية كثيرة مثل حمض الاستياريك وحمض البالمتيك (النخلى) أوحمض الاوليك (الزيتى) الخ إذا اتحدت بالقلوى تسمى ملح الاستياريك او مع ملح البالمتيك او ملح الاوليك او صابون الاستياريك او صابون البالمتيك او صابون الاوليك والخلاصة ان التفاعل الكميائى الذى يحصل للمواد الدهنية عند تعرضها للصودا الكاوية نتيجة انفصال الجلسرين عن المواد الدهنية وتكون الاحماض الدهنيه وفى الوقت نفسه تباعا تتحد هذه الاحماض الدهنية مع الصودا الكاوية أو البوتاسا (القلوى) وتكون ملح الصابون . وهذه العملية اصطلح على تسميتها (التصبن) .

مواد دهنية متعادلة + بوتاسا كاوية = صابون بوتاسا + جلسرين

وفي الحالتين نحصل على جليسرين بجانب الصابون الذي يمكن فصله (عزله) عن الصابون إلا في حالة الصابون الرخو فيبقى الجليسرين دائماً مندمجاً مع الصابون على البارد .

الجليسرين كيميائياً عبارة عن كحول ثلاثي التكافؤ أي أنه يحتوي على ثلاث أيدروكسيدات فإذا حل مكان أحد أيدروكسيدات الجليسرين حمض الاستياريك نحصل على الاستياريك الأحادي أو مونو استياريك + ماء . وإذا حل محل اثنين من الأيدروكسيدات الثلاثة للجليسرين جزئين من حمض الاستياريك فنحصل على ستياريك الثنائي أو داي ستياريك + ماء . وإذا حل محل الثلاث أيدروكسيدات الجليسرين جميعها مع ثلاثة جزيئات من حمض الاستياريك الثلاثي ينتج تراي ستياريك (جليسريد الاستيارين) + ماء أو بتفسير أو بمعنى آخر إذا سميت بالنسبة للجليسرين فتكون جليسريد الأحادي ــ جليسريد ثنائي ــ جليسريد الثلاثي أو تسمى بحسب اسم الحمض الدهني فإذا كان الحمض الدهني ستياريك يسمى تراي ستياريك أو تراي بالميتيك وهكذا .

الأحماض الدهنية

المواد الدهنية المتعادلة تتركب من جملة أحماض دهنية مختلفة في صفاتها وخواصها مثل حمض الاستياريك ــ حمض البالميتيك (النخلي) حمض الأوليك (الزيتي) حمض اللينول ــ حمض اللينولين ــ حمض الميرستيك (الطيبي) حمض اللوريك (الرندي) ... إلخ .

هذه الأحماض الدهنية الموجودة في المواد الدهنية المتعادلة تنقسم إلى أحماض دهنية مشبعة أي المشبعة بالأيدروجين أو التي يعد قبولها للأيدروجين بلغ الحد الأعظم وأحماض دهنية غير مشبعة وهي التي تقل في احتوائها على الأيدروجين عن الأحماض الدهنية المشبعة .

الأحماض الدهنية المشبعة

هي تريستياريك وتربيالتيك (الحمض النخلي) وهي أحماض صلبة ونسبة وجودها في الشحوم أكثر والتريبالمتيك متوسط الصلابة .

الأحماض الدهنية الغير مشبعة ؛ هي حمض الأوليك (الحمـــض الزيتـــي) حمض الينول حمض اللينولين وغيرها أحماض النوع السائل وتوجد فـــي الزيوت هذه الأحماض المختلفة هي أساس كل المـــواد الدهنيـــة المتعادلـــة الموجودة في الطبيعة وهى تتركب منها جميعاً أوبعضها مع بعـــض المـــواد الاخرى الزلالية بنسب مختلفة ولذلك فأوصاف كل مادة دهنية تتوقف علـــى نسبة ما بها من هذه الاحماض المشبعة وغير المشبعة وبواســـطة التحـــاليل الكميائية المختلفة يمكن معرفة وتفرقة المواد الدهنية بسهوله .

أنواع المواد الدهنيه الاساسية لصناعة الصابون

١- المواد الدهنيه الغروية

٢- المواد الدهنيه الحبيبيه

• المواد الدهنية الغروية :-

- يتبع هذه المواد زيت جوز الهند وزيت نواه النخيل والتى درجة تصبنها ما بين ٢٥٠ ــ ٢٦٠ وزيت الخروع له بعض صفات هذه المواد :-

١- وهى تلك المواد الدهنية التى يكون صابونها ثابتاً بالنسبة للايونات فـــلا يتأثر بها إلا فى محاليل مركزة .

٢- هى التى تكون مستحلباً بمحلول الصودا الكاوية الخفيف .

٣- هى التى تتصبن بسهولة فى محلول الصودا الكاوية المركز فى درجـــة ٣٨ ــ ٤٠ يومى فى درجة الحرارة العادية بدون تسخين وتسمى هـــذه العملية بالتصبن على البارد . والتصبن يحصل بتكوين حرارة زاتيـــة تصل الى ٩٥° م للصابون النقى بدون تسخين خارجى . وهذه الدرجـــة

كافية لتصبنها تصبنا كاملا نتيجة تفاعل هذه المواد الدهنية مع محلـــول الصودا الكاويه المركز ومزجهما مزجا جيدا .

٤- صابون هذه المواد الدهنية بمفردها لا يمكن تمليحـــة بســـهولة الا اذا اضيف إلية مقدار ٢٠% مواد دهنية حبيبية .

٥- صابون هذه المواد الدهنية يذوب فى الماء اليسر والعسر وفى المـــاء الملحى (ماء البحر) بسهولة مع حصول رغوة جيدا .

٦- يقبل الصابون المصنوع من هذه المواد الدهنية الاضافـــات (المـــواد المالئة) بكميات وافرة .

٧- هذه المواد الدهنية تنتج أنواع الصابون الغروى او الصابون المصنوع على البارد فى درجة الحرارة العادية أو على درجة التصبن (النصـــف ساخن) فى درجة حرارة ٧٠ م إما بمفردها أو مخلوطة مع المـــواد الدهنية الحبيبية بنسبة مقبولة .

٨- الصابون الناتج من هذه المواد الدهنية عباره عن مادة جلاتينية اذا كان بمفردة ولم يملح .

" المواد الدهنية الغروية وصفاتها وصفات صابونها بالنسبة لصناع الصابون "

١-دهن أو زيت جوز الهند هو دهن متوسط الصلابة يسيل فى درجـــة حرارة نحو ٣٥ ــ ٤٠ م أبيض اللون الى الاصفر لذيذ الطعم حلـــو ويستخرج من نواة جوز الهند ولة رائحة خاصة به وتحتـــوى نـــواة الجوز المجففة على ٦٠ ــ ٧٠ % زيت وهو من الزيوت التى يعـــد تركيبها الكميائى معقد ولا يفوقة فى ذلك إلا الزبـــد . والاحمـــاض الدهنيـــة الاساســـية التـــى يـــتركب منـــها الزيـــت هـــى حمـــض اللوريك(الرندى) حمض الميرستيك (الطيبى) حمض كـــابروئيك حمض كابريك وكذلك احماض الاســـتياريك والبـــالمتيك (النخلـــى) والاوليك . بعض هذه الاحماض تذوب بسهولة فى المـــاء وبعضـــها يتبخر بسهولة فوق درجة ٦٠ م وترتب على هذه الاحماض الســـهلة

الذوبان فى الماء إحتياجها عند عملية التصبن إلى كمية كبـــيره مـــن محلول الصودا الكاوية والتى من خواصها أيضا ذوبان صابونه فـــى الماء اليسر والماء العسر . والصابون المصنوع منه صلب ناشـــف جدا أبيض اللون غير شفاف وله رائحة حادة والصــــابون الحبيبـــى المصنوع منه الذى يملح هش ويحتوى على كمية قليلة من المـــاء . والصابون المصنوع منه على الطريقة الباردة من مميزاتة انه يقبـــل الاضافات (المواد المالئة) بكميات عظيمة من الماء ومـــن المـــاء الملحى وغير ذلك من المواد المالئة دون ان يؤثر هذا على صلابتـــة وقوامة او شكله ويسمى صابونة عند العامة الصـــابون العفـــاريتى . لانه مع الوقت تجف المحاليل التى به وتصغر القطعـــة باســتمرار وصابونه حتى لو كان متعادلا يؤثر على الجلد ويحدث التهابات كمـا انه عرضة للزناخه بمضى الوقت وتصير رائحته كريهه ولذلك يجب استعمال أحسن أنواع الزيت فى صناعة صابون الزينة وبحيـــث لا تزيد نسبته بالنسبة للدهون الاخرى عن أكثر من ١٠ ـــ ١٥ %وهذه النسبة كافية لحصول ميزاته فى الصابون ولايجوز ان يحتوى علـــى اكثر من ٣ % احماض مطلقة والازادت عيوبة أكثر وأكثرويضـــاف للمواد الدهنية الاخرى الحبيبية لانتاج صابون وفير الرغوه وليســـهل قابلية الصابون للاضافات والصلابة ويستعمل هذا الزيت بكثرة فـــى الانواع التى تصنع بالطريقة النصف حبيبي لسهولة تصبينة فى درجة ٧٠ م ولا يستعمل زيت جوز الهند فى صناعة الصابون الرخو وكل مائة جزء من زيت جوز الهند إذا صنعت بالطريقة على الساخن تنتج ١٤٨ جزء صابون وإذا صنعت بالطريقة على البـــارد تنتـــج مـــع الاضافات المائية الى ٥٠٠ جزء وأكثر من ذلـــك ويســـمى حينئـــذ بالصابون العفاريتى

دهن نواة النخيل

- هذا الدهن يشابة دهن جوز الهند فى قوامة وتنمو أشجار هذا النخيـــل الزيتى على سواحل افريقيا الغربية وفى امريكا الجنوبية وفى جزائـــو الفلبين وغيرها والنواة تحتوى على ٥٠% من الزيت بواسطة العصر

وعملية عصره تتم فى الغالب فى البلدان الاوروبيه لعدم استعداد تلك البلاد التى ينبت فيها لمثل هذه الصناعه . لونة ابيض ورائحته وطعمه مقبولان والنوع الجيد يصلح كدهن للغذاء كزيت جوز الهند وهو دهنى متوسط الصلابة فى درجة الحرارة العادية . يتركب هذا الدهن او الزيت كزيت جوز الهند من الاحماض الدهنيه الاتية :- مع الجلسرين حمض اللوريك (الرندى) ومن كميات قليله من الميرستيك (الطيبى) الاستياريك البالمتيك (النخلى) الاوليك (الزيتى) ومن كميات جزئية من كبريت ــ كابريليك ــ كابروئيك ولو ان زيت نواة النخيل يشبه فى حالة تصبنه كثيرا زيت جوز الهند لاحتوائة ايضا على كمية كبيرة من حمض اللوريك المشخص لهذين الزيتين الا انهما لا يتشابهان تمام التشابه فزيت نواة البلح (النخيل) يحتوى على كمية كبيرة من الاحماض الدهنية المطلقة التى تتراوح بين ٥ــ١٥ % ويتصبن فى محلول صودا كاوية فى درجة ٢٦ ــ ٣٠ بومى وصابونة يمكن تمليحة بسهولة عن زيت جوز الهند وكذلك فإن صابونه لا يقبل الاضافات (المواد المالئة بالنسبه الكبيرة كزيت جوز الهند اذا صنع بنفس الطرق التى يصنع بها صابون جوز الهند . صابونه صلب ذو رائحه قوية يذوب فى الماء بسهولة وله رغوة كثيره جيده ثابتة ويستعمل غالبا مخلوطا مع الزيوت النباتية الاخرى بمقدار الثلث الى النصف على الطريقتين الساخنة والبارده كما يستعمل بمفرده أومخلوطا مع زيت بذرة القطن أو زيت جنين الذره فى الصابون الرخو . المائه جزء زيت نواة النخيل تنتج نحو من ١٦٠ جزء صابون.

المواد الدهنية الحبيبيه وصفاتها وصفات صابونها بالنسبة لصناع الصابون

المواد الدهنية الحبيبيه هى جميع انواع الزيوت النباتيه من البذور أو الثمار وكذلك الشحوم الحيوانية والتى تكون درجة أو رقم تصبنها ما بين ١٩٠ ــ ١٩٥ درجة أوبعباره أخرى جميع المواد الدهنية الزيوت والدهون والشحوم ما عدا زيت جوز الهند وزيت نواة النخيل

صفات وخواص هذه المواد

١- المواد الدهنية الحبيبيه هى تلك المواد الدهنية التى يكون صابونها له خاصية الحساسية الشديدة بالنسبة للايونات .

٢- هى التى تتصبن تدريجيا بمحلول الصودا الكاوية الخفيفه مع التسخين لان المحلول الخفيف لا يولد حرارة ذاتيه كالمحلول المركز للحصول على درجة الحرارة المطلوبة للتصبن .

٣- تتصبن هذه المواد في المحلول الصودي المركز مع الغليان بصعوبة أو لا تتصبن .

٤- في المحلول الصودي المركز يمكن تصبنها في درجة حرارة أقصاها ٧٠ م

٥- صابون هذه المواد الدهنية لا يذوب في المحلول الملحي الخفيف .

٦- صابون هذه المواد الدهنية يمكن تمليحه بسهولة .

٧- صابون هذه المواد الدهنية لا يقبل الاضافات بسهولة بكميات كبيرة .

٨- هذه المواد الدهنية تنتج أحسن أنواع الصابون المتعادل .

٩- الصابون الناتج من هذه المواد الدهنية عبارة عن حبيبات متجمعة الشحوم ؛

الشحوم المستعملة في صناعة الصابون هي

شحم البقر والجاموس والضأن (الغنم) والماعز والخيل الخنزير دهن العظام والأسماك ودهن السقط ودهن الجيف والدهن المتخلف من المطاعم وغيرها وهذه الشحوم بعضها صلب وينصهر في درجة حرارة مابين٣٠ ــ ٤٠ م وبعضها سائل كزيت الأسماك والحيتان والدلفين وهذه الشحوم تستخرج من النسيج الشحمي الحيواني .

شحم الأبقار والماعز والضأن

هذه الشحوم من أهم المواد الدهنية لصناعة الصابون فشحم الغنم ويسمى عند العوام بالدهن لونه أبيض وأكثر صلابة من غيره إذا برد ورائحته ضعيفة قابلة للزناخة وإذا تعرض للهواء اكتسب الرائحة المعروفة للدهن وأما شحم الأبقار فلونه مائل للاصفرار ورائحته خفيفة جدا ويتركب الشحم غالبا من

الاستياريك والأولئيك أما البالميتيك فموجود في بعض الشحوم وحمض الاستياريك يكون ٦٠ % إلى ٨٠ % منه وشحم الأبقار به الأولئيك أكثر من شحم الضأن ويتصبن الشحم في محلول القلوي الخفيف والمركز ويستلزم بعض العناية والدقة من عامل الصابون عند إجراء عملية التصبن والصابون المصنوع منه لونه أبيض ناشف صلب يذوب في الماء قليلا ورغوته ضعيفة مكتنزة ثابتة ولذلك فإنه اقتصادي جدا في الاستعمال أما قوة تأثيره في الغسل به فعظيمة وجيدة والمائة جزء من الشحم الجيد المتعادل التصبن ليس به ماء تنتج ١٥٠ ــ ١٦٠ جزء صابون.

شحم الخنزير

هذا الشحم يسمى بالشحم الحلو وهو أبيض لين ناعم الملمس ورائحته ضعيفة تكاد تكون معدومة ويتركب شحم الخنزير من ٦٠ ــ ٦٥ في المائة من حمض الأوليك و ٣٤ ــ ٤٠ من حمض الاستياريك ويحتوي على كمية قليلة من حمض البالميتيك وهو لا يدخل إلا في صناعة أجود أنواع الصابون وخصوصا صابون الزينة (التواليت) إما بمفرده أو مع خليط من دهن جوز الهند وغيره عندما يكون سعره معتدلا ومن خواص الصابون المصنوع من هذا الدهن أن لونه أبيض ورغوته كثيرة جيدة ثابتة وليس لصابونه أي رائحة وهو غير قابل للزنخ بمرور الزمن وبهذه الميزة يفوق الشحوم جميعها والمائة جزء من هذا الدهن الجيد تنتج ١٥٠ إلى ١٥٦ جزء صابون.

دهن العظام

ويستخرج من العظام فالعظام الجديدة تحتوي على ١٥ في المائة دهنا والعظام التي تبقى بعد الاستعمال المنزلي بها نحو ٧,٥ ــ ١٠ في المائة دهن وله رائحة مختصة به ليست ذكية خصوصا إذا زنخ ويختلف التركيب واللون بالنسبة لنوع العظام وحمض الأوليك هو المادة الغالبة فيه ويستعمل بكثرة جدا في الصابون المنزلي الرخيص إذ أن الصابون المصنوع منه صلبا

ويحتفظ على شئ من رائحته الخاصة به كما أنه لا يكون ناصع البياض ويستعمل بكثرة مخلوطا مع الشحوم والزيوت الأخرى أو مخلوطا مع القلفونية في صناعة الصابون الصلب لتغلب رائحة القلفونية على رائحته وبكثرة استعماله أيضا في الصابون الرخو والمائة جزء من الدهن الجيد الذي لا يحتوي على أوساخ وماء ينتج ١٥٠ جزء صابون .

شحم الخيل

من طبيعتها تحتوي على مواد دهنية بكمية قليلة لأن معظم الدهن عند العنق وجهة المشط كما مصطلح على تسميته وهو أصفر اللون دهني كالذبد ويحتوي في الغالب على ٧٥ في المائة مواد دهنية صلبة و ٢٥ في المائة أولئيك والشحم الذي يستعمل للصابون يؤخذ في العادة من الخيل النافقة ولذلك فرائحته رديئة ويتصبن بسهولة في محلول الصودا من ١٥ ــ ٢٠ درجة بومي والنوع الجيد يصنع منه صابون أبيض كالصابون الذي يصنع من شحم البقر صلب مثله ودهن الخيل يستعمل دائما مع المواد الدهنية الغروية إذ الصابون المصنوع منه بمفرده ليس جيدا والمائة جزء من هذا الشحم الجيد تنتج ١٤٦ جزء صابون .

زيت الأسماك

ويحصل عليه من شحم الأسماك الكبيرة أو من الزيت الموجود في كبد الحيتان وكيفية ذلك إما أن يؤخذ الشحم أو الزيت ويسلط عليه البخار لاذابته أو يعصر الكبد وما حوله مما فيه من الزيت في أكياس من الصوف ثم يفصل منها ما بقى عالقا بها من الزيت بواسطة طرق عديدة وزيت السمك لونه بني أصفر ليموني وأصفر غامق ورائحته كرائحة السمك . والأسماك المشهورة بزيتها هي الدلفين (الدرفيل) . الحوت الكشلوت الخنازير البحرية . والحوت أكبر الأسماك المعروفة إذ أن طوله أكثر من مائة قدم وسمكه موافق نسبيا لطوله ويسكن البحار الشمالية وهذا النوع تتكون تحت جلده طبقة من الشحم يبلغ سمكها نحو ثمانية أقدام وتزن تلك الحيتان نحو

٢٠٠ــ ٣٠٠ قنطار ويحتوي زيت السمك على ٧٠ % من حمض الأوليك و ٢٥ % من حمض البالميتيك و ٥ % من الأحماض الدهنية الأخرى . أمـــا رائحته الكريهة فسببها وجود حمض قوي غير مشبع وهو حمض كلوبانودون وقد اكتشف وسائل كثيرة لتخليص هذا الزيت من تلك الرائحة الكريهة ومـــن أهم هذه الوسائل تشقق الزيت إلى جليسرين وأحماض دهنية لأن المــواد ذات الروائح الكريهة تتحل بواسطة حامض الكبريتيك وتتحول رائحة تلك المـــواد بالعكس إلى رائحة بنزينية مقبولة . وأما طريقة الهدرجة فهي أهم وأنجح في إبعاد تلك الرائحة ويستعمل زيت السمك بكثرة في البلاد الشـــمالية صناعـــة الصابون المنزلي بإضافة بعض الزيوت العطرية إليه دفعا لرائحتة الكريهـــة على انه يستعمل بكثره فى الصابون الرخو المخلوط بالقلفونيه ويتصبن هـــذا الزيت بسهولة فى محلول الصودا فى درجة ١٢ بومى وصابونـــه ســـنجابى اللون ومائة جزء زيت السمك الجيد تنتج ١٣٠ جزء صابون حبيبي .

زيت البلح أو زيت النخيل

نحصل على زيت البلح المسمى (بدهن النارجيل) إما من لب اللحم أو الثمر الذى حول نواة البلح الزيتي " النخيل الزيتي " وذلك بأن يخمر اللحم " اللب " الناضج في حفر واسعة ثم تغلى تلك المادة المتخمرة في ماء فيطفو الزيـــت على سطح الآنية فيفصل عن الماء وينمو هذا النخل علـــى ســـاحل افريقيـــا الغربية وفي أمريكا الجنوبية وفي جزائر فلبين ونظرا لأنه يستحضر دائمـــا في بلاده بطريقة أولية فإن زيت النخيل الموجود في الأسواق يحتوي دائمـــا على ٤٠ % – ٥٠ % من الأحماض الدهنية المطلقة وتختلف أنواعه بالنسبة لجودة تحضيره ونوع شجرته أما لونه الأحمر البرتقالي فهو لون ثابت ولذلك فإنه يستعمل كثيرا في تلوين الصابون . قوامه دهني يشبه قوام الزبد طعمـــه حلو ورائحته ذكية تشبه رائحة البنفسج والصابون الذي يصنع منه يتأثر أيضا بتلك الرائحة الذكية ويتكون من حمض البالميتيك وحمض الأولئيك وحمـــض

اللينول يتصبن بسهولة في محلول صودا ضعيف في درجة ٨ بومـــي وفـــي الغالب في محلول درجته ١٢ إلى ١٥ بومي والصابون المصنوع من الزيـت الطبيعي الأحمر لونه أحمر أو برتقالي والصابون المصنوع مـــن الزيـــت " المبيض " الذي أزيلت منه المادة الملونة سكري أو أصفر فـــاتح ويســـتعمل بكثرة في الصابون وصابونة صلب ناشف يعد من أحسن الأنواع لا يـــذوب في الماء بسهولة ورغوته جيدة ثابتة ولا تفسد رائحته وقوة تأثيره في الغسيل عظيمة ولا يمكن تبييض الزيت واستعماله في الصابون الأبيض إلا أنه يفقـد بذلك رائحته الذكيةالتى هى كرائحة البنفسج وهذا الزيت يستعمل فى مصـــر مخلوطا بزيوت اخرى ذات اللون البرتقالى ولكن هـــذا النـــوع إذاتعـــرض للشمس تغير لونه وأهم الطرق المستعمله لتبيضه ثلاثة طرق :

١-التسخين لدرجة ٢٢٠ ــ ٢٤٠ فى إناء حديدى ساعة من الزمان بـــدون أى تحريك فبعد هذه المدة يتحول اللون الى أصفر ثـــم ســـنجابى كـــدر وحينئذ يرفع عن النار ويترك حتى يطفو الزيت الابيض السكرى علـــى سطح الاناء وهذه العمليه تسبب نقص الزيت بمقدار ٢,٥ %

٢- معاملة الزيت بتمرير تيار هوائي فيه درجته ١٠٠ إلى ١٥٠ م

٣- التبييض الكيميائي بواسطة بيكرومات البوتاسيوم وحامض الكـــبريتيك وحامض الايدروكلوريك بالطريقة الآتية :

يسخن الزيت الأحمر إلى درجة ٣٥ ــ ٤٠ م ويترك حتى ترسب الأوساخ والمواد الغريبة إلى قاع الاناء ثم يصفي الزيت النقي في إناء آخر ويضـــاف لكل ١٠٠ جزء زيت نخيـــل أحمـــر مخلـــوط مـــن " ٣ أجـــزاء حـــامض ايدروكلوريك ٢٥و٠ جزء حـــامض كـــبريتيك ٧٥و٠ جـــزء بيكرومـــات البوتاسيوم مذابة في ١,٥ جزء ماء في درجة الغليان ويحرك تحريكا مستمرا مدة مع استمرار التسخين في درجة ٣٥ ــ ٤٠ م فالزيت يتحول لونه إلـــى

لون أصفر غامق ثم لون أخضر وحينئذ تعلوه رغوة بيضـــاء ولا يلبــث أن يميل إلى الاخضرار فيغسل مرارا بالماء في درجة الغليان لابعاد الأحمــاض عنه " حامض الايدروكلوريك وحامض الكبريتيك " ثم يترك بالماء مدة فيطفو الزيت الأبيض على سطح الحلة .

زيت نواة النخيل

يحصل عليه من النواة التي تحتوي على ٥٠ % من الزيت وذلك بواســـطة العصر وعملية عصره في الغالب تحصل في البلدان الأوروبية لعدم استعداد تلك البلاد التي ينبت فيها شجر النخيل لمثل هــذه الصناعـــة لونـــه أبيــض ورائحته وطعمه مقبولان والنوع الجيد يؤخذ كدهن ويســتعمل فـــي المـــواد الغذائية وهو صلب في درجة الحرارة العادية . ويركب هذا الدهن أو الزيـت كزيت جوز الهند من جلسريد حامض اللوريك lauric acid ومن كميـــات قليله من جلســـريد حـــامض الميريســـتيك أو تريميرســـتيك وتريســـتارين وتريبالميتيك ثم من كميات جزئيه من تريكابريك Tri Kapric وتريكـــابرئيك Tri Kaproic ولو ان زيت النخيل يشبه فى حالة التصبن كثيرا زيت جوز الهند لاحتوائة ايضا على كميه كبيرة من حامض اللوريك المشخص لـــهذين الزيتين الاانهما لا يتشابهان تمام التشابه فزيت نواة البلح " النخيل " يحتـــوي على كمية كبيرة من الأحماض الدهنية المطلقة التي تتراوح بين (٥ــ١٥) % ثم انه يتطلب محلولا قلويا من الصودا الكاوية ويتصبن بســـهولة بمحلــول درجتة ٢٦ ــ ٣٠ بومى وأما بالنسبة للتمليح فإن صابون زيت نواة البلـــح " النخيل " يمكن تمليحه بسهوله عن صابون زيت جوز الهند ثم ان زيت جــوز الهند يقبل اضافة ماء الملح الية بنسبة لغاية ٧٠٠ % من غير أن يغير هـــذا فى صلابه الصابون ولكن صابون زيت نواة البلح "النخيل " لا يمكن أن يقبل اذا صنع بنفس الطريقة والكيفية أكثر من ٤٠٠ ــ ٥٠٠ فى المائة والصابون

المصنوع منه صلب وذو رائحة قويه والمائة جزء زيت نواة النخيل تنتج ١٦٠ جزء صابون وصابونه يذوب فىالماء بسهولة وله رغوه كثيرة جيدة ثابتة ويستعمل فى الغالب مخلوطا مع الزيوت النباتية بمقدار الثلث الى النصف على الطريقتين الباردة والساخنة وكما ذكر سابقا فإنه يستعمل فى صناعة الصابون الغروى ذو الاضافات بكميات وافرة على الطريقة الباردة ويستعمل بمفردة أو مخلوطا مع زيت بذرة القطن أو زيت الذرة فى الصابون الرخو.

زيت جوز الهند

أودهن الجوز الهندى هو دهن جامد " صلب " أبيض ضارب إلى الصفرة لذيذ الطعم حلوة وكيفية استخراجه أن يحمص الجوز ليخفف ما فيه من المادة الغروية الرابطة للغلاف مع الجوزة ويستدل على تمام التحميص (بانقطاع التكتكة) ثم تدق القشرة وتنزع منها الجذيرات الصلبة التي هي كالحجارة ومتى جرد الجوز من القشرة والجذيرات يسحق الجوز الذي في باطنه ثم يوضع في منخل معرض لبخار الماء حتى ينتفخ ثم يلف وهو ساخن في قماش ويعصر ويرشح ويجفف ويحفظ في أوان محكمة السداد .

وهو على ثلاثة أنواع :

١- زيت سيلان Ceylon .

٢- زيت الكوشين Cochin وهو المصنوع في سواحل مالا براو هو أجود هذه الأنواع .

٣- زيت كوبرا Kohpra وهو المصنوع فى اوروبا من الجوز المجفف الوارد لها .

ويحتوى الجوز المجفف على ٦٠ ــ ٧٠ % زيت وزيت جوز الهند هو من الزيوت التى يعد تركيبها الكيميائى معقدا ولا يفوقه فى ذلك الا الزبد فالاحماض الدهنية الاساسيه الموجودة به هى حامض اللوريك Lauric

وحامض الميريستيك Myristic وحامض كابروئيك Kaproic وحـــامض كابريليك Kaprylic وحامض كابريك Kapric وكل هذه الاحماض تـذوب بسهوله فى الماء وتتطاير بسهوله بعد درجة ٦٠ م وكذلك يحتـــوى علـــى الاحماض الاستياريك والبالمتيك والاوليك.

وترتب على وجود هذه الاحماض السهلة الذوبان فى الماء فى زيت جـــوز الهند احتياجة فى عملية التصبن لكمية كبيرة من محلول الصودا الكاويه التى جعلت صابونة يذوب ويرغى فى الماء ولهذا فإنه يحتاج لكميه مضاعفه مـــن الملح للتمليح بالنسبه لما تحتاجه المواد الدهنيـــة الاخـــرى ولكـــثرة وجـــود الاحماض الدهنية المشبعة به فإنه يتصبن بسهولة وبسرعة حتى فى درجـــة البروده "الحرارة العادية " أى عند درجة الانصهار وبمحلول مركز فى درجة ٣٠ ـــ٣٦ بومى وصابونه صلب ناشف جدا أبيض اللون غير شـــفاف ولـــه رائحه حاده والصابون الحبيبى المصنوع منه هش ويحتوى على كميه قليلـــه من الماء .

ويصعب جدا تمليح صابون زيت جوز الهند . والصابون المصنوع منه على الطريقه البارده من مميزاته انه يقبل الاضافات بكميات عظيمه مـــن المـــاء ومن الماء الملح وغير ذلك دون أن يؤثر هذا فى صلابته وقوامـــه وشـــكله والصابون المصنوع منه ولو كلن لا يحتوى على مواد قلويه مطلقـــة الا أن من خواص الزيت الرديئه انه يؤثر على الجلد الرقيق فيحدث التهابات وربما سبب الحمره وكذلك هو يزنخ بسرعة بمضى الزمن فتصير رائحته كريهـــة وشكله غير جيد ولذلك فإنه يتحتم استعمال أحسن أنواع زيت جوز الهند فـــى الصابون وخصوصا ما يصنع منه على الطريقة البارده ولا يجب ان تكـــون درجة حموضته اكثر من ثلاثه فى المائة ثم انه يستعمل فى الصابون الحبيبى

ليسهل قابليته للاضافات التى يراد اضافتها اليه ويستعمل بكثرة فى الصابون النصف حبيبى بنسبة ٥٠ % من الزيوت والشحوم الاخرى .

وهذا الزيت من الزيوت الهامه الضروريه لصناعة صابون الزينة لرغوته المرغوبه وقد دلت التجارب الحديثة بعدم فائدة زيادة نسبته لخلطة زيوت صابون الزينه باكثر من ١٠ ــ ١٥ % حتى لا يسبب وجوده بنسبه كبيرة متاعب وصعوبات وعيوب عند تصنيع صابون الزينه فى جهاز العجن وجهاز الكبس فضلا عن قابليته للزناخه . وله رائحه خاصة تؤثر على العطر المضاف للصابون .

ولا يستحسن إضافة كميات كبيرة من احماضه فى خلطة زيوت صابون الزينة ولا تضاف هذه الاحماض الا بكميه صغيرة جدا لتعادل القلوى المطلق فقط.

وكل مائة جزء من زيت جوز الهند تنتج بالطريقة على الساخن ١٤٨ جزء صابون صلب حاد أما إذا صنعت على الطريقه البارده فيمكن أن تنتج بالاضافات ٥٠٠ أو ٧٠٠ جزء .

زيت الزيتون

زيت الزيتون كماده أوليه للصابون من أغلى انواع الزيوت . ولذلك لا يستعمل بكثره لصناعة الصابون الا فى البلاد التى يزرع فيها الزيتون أو فى الانواع الجيدة التى تتحمل سعره والتى تعود بعض جماعة المستهلكين عليها كالصابون النابلسى فى مصر . والمصنوع بالطريقة الشرقيه واشتهر عنه صدقا أو دعايه أنه مفيد جدا لغسل الشعر ولأن اسمه مذكور فى الكتب المقدسه .

ويستخرج من لب ونواة ثمر شجر الزيتون المعروف وهو من الاشجار الخشبيه المثمرة الدائمه الخضره المعروفة من قديم الزمان وهى تزرع على الخصوص على سواحل البلاد الموجودة على البحر الابيض المتوسطى اسبانيا والبرتغال وجنوب فرنسا وإيطاليا وبلاد الدولميت (آسيا الصغرى) واليونان وفى سواحل مراكش وبلاد تونس والجزائر ثم فى القرم بروسيا

وفى سوريا ومنذ مئات السنين كان يزرع الزيتون أيضا فى امريكا وعلى الخصوص فى بيرو وبلاد المكسيك ويزرع الزيتون فى الممالك السابقة الذكر لأكل ثمره وإستعمل زيته فى المواد الغذائية وزيت الزيتون هو من أقدم الزيوت المعروفه المستعملة فى الغذاء وفى صناعة الصابون وغيره.

ويزرع الزيتون أيضا فى مصر . وزادت زراعته فى عهد الجمهوريه العربيه المتحده فى جهات متعدده . وزاد محصوله عما كان عليه بنسبه اكثر ليفى ببعض الحاجة اللازمه للتخليل (التمليح وإنتاج الزيت بعكس البلدان الاخرى المشهوره بزراعتة فإنه يزرع بكثره رغبة فى الثمر والزيت معا).

وأثبتت التجارب التى أجريت ان زيت الزيتون يمتصه الجلد لدرجة عظيمه عند التدليك به لمدة . بحيث لا يمكن إزالته حتى بالمذيبات وبذلك يكون مفعوله أقوى واعمق كذلك مفعوله ومستخرج أوراقه فى مستحضرات التجميل للجلد الجاف والجلد الدهنى .

بهذا الكشف الجديد يمكن أن نفهم الان تمسك اهالى البلاد التى تزرع الزيتون بالصابون المصنوع من زيت الزيتون من حيث فوائده المذكوره عمليا لغسل الرأس والجسم دون سابق معرفه خبايا ما يحتويه عمليا من عناصر علاجية هامه . وهذا البحث قيم جدا للذين يريدون معرفة المزيد من مزايا الزيتون وثمره ومستخرج أوراقه .

وانه اذا اغتبط صناع الصابون باهتمام وزارة الزراعة بزراعة الزيتون لماينشأ عن هذا من نشر صناعة الصابون فى مصر وتحسين نوعه وقد دلت التجارب على ان هذا الزيت خير ما يصلح لهذه الصناعة ولهذا فإنا نرجو من القائمين بهذه المهمه فى وزارة الزراعة أن يزيدوا اهتمامهم بزراعة الزيتون .

طريقة استخراج الزيت

أن عصر زيت الزيتون لا يزال فى الغالب من الصناعات التـــى يتولاهــا المزارعون بانفسهم إذ ان ثمر الزيتون لا يتحمل النقل ولا التخزيـــن لمـــدة طويله .

ويستخرج من الزيتون ثلاثة انواع من الزيوت أحسنها ما كان من لبه ويسمى بالزيت العروس أو البكر وهو أول قطفه من عصر الزيتون الناضج الذى لم يتخمر ويليه الزيت المستخرج من اللب والنوى معا وهو اقل جودة من الاول وهو الزيت العادى ويليها الزيت المستخرج من الكسب . وإذا اختمر الزيتون أمكن الحصول منه على كميه أوفر من الزيت الا انه أقل جـــودة والزيـــت العروس أو البكر ما كان لونه أصفر ضاربا للخضره لذيذ الطعم والرائحـــة والثانى أصفر أيضا لكنه اكثر اخضرارا من الاول وطعمه اقوى من طعـــم الزيت البكر والثالث غير صاف بل أخضر اللون خفيف الطعم كريهه ويغش فى زيت الزيتون الجيد بزيت الخشخاش وزيت الشلجم .

كمية الزيت المستخرجة من الزيتون

أما كمية الزيت المستخرجة من اللب فتختلف باختلاف نوع الشجرة ومـــا يحتويه من كمية الماء (الرطوبه) وما علية من النضج وفى الغالب تتراوح بين ٤٠ و ٦٠ فى المائة من الزيت وتنزل هذه النسبه فى بعض الاحيـــان الى ١٠ % والاشجار التى تحتوى ثمارها زيتا كثيرا هى غنية الثمـــر جـــدا ومن الاشجار ما تحمل كل عام كميه معلومه من الثمر ومنها ما تجود كـــل ٤–٥ مرة بمحصول وفير جدا ويتراوح وزن الثمرة ما بين ١,٣ جم الى ٢٠ جم وهذا الاختلاف ناتج من كبر اللب وصغره لا من النواه فالنواه تزن فـــى الزيتون نحو ٥٠ % من وزن الثمر أما الكبير فعشرة فى المائة فقط.

كذلك سن الشجرة له تأثير كبير على نوع الزيت وكميته ومن أكبر العوامل التى تؤثر فى المحصول التربه والعناية بالرى والزراعة .

(متوسط مقدار الرطوبه والمواد الاخرى فى الزيتون)

	اللب	القشرة	النواه
ماء " رطوبه "	٢٤,٢٢ %	٤,٢٠ %	٦,٢ %
الزيت الخام	٥٦,٤ %	٥,٧٥ %	١٢,٢٦ %
المواد الاخرى	الباقى	الباقى	الباقى

وأقل انواع زيت الزيتون هو الاخضر الداكن المسمى بزيت الجفت أو السفور وهو المستخرج من كسب ثمر الزيتون بواسطة ثانى كبريتور الكربون ويحتوى زيت الزيتون على ٢٨ % من الاحماض الدهنية تريبالمتيك ٧٢ % من الاحماض الدهنيه السائلة الاولئيك .

ويختلف الصابون المصنوع من زيت الزيتون باختلاف نوع الزيت فالزيت الجيد ينتج صابونا سكرى اللون مائلا للاصفرار والمصنوع من زيت السلفور ينتج صابونا أخضر وبينما الزيت الجيد الذى لا يحتوى على أحماض دهنية مطلقة يتصبن فى محلول درجته ١٠ بومي بصعوبة فإن الأنواع الاخرى تتصبن بسهولة لاحتوائها على الاحماض الدهنيه المطلقة .

وهذا الزيت عرضه لزيادة الاحماض الدهنيه المطلقة حتى ولو كان معبأ فى صفائح مقفلة والصابون المصنوع منه على الطريقة الاساسيه ناعم أملس أبيض . أما المصنوع على الطريقة الشرقيه فهو هش بعد الجفاف ويحتوى على كميه من الملح زائد عن الحد المطلوب ذو رائحه .

مقبولة يختلف لونه بإختلاف لون الزيت وقوة تأثيرة فى الغسيل جيدة . يذوب فى الماء بسهولة وله رغوه جيدة ثابتة والمائة جزء زيت من النوع الجيد تنتج ١٧٥ جزء صابون ويستعمل زيت الزيتون نادرا فى الصابون الرخو .

هذا وتوجد زيوت ودهون أحرى تدخل فى صناعة الصابون مثل زيت بذرة القطن وزيت بذرة الكتان وزيت السمسم وزيت الخروع وزيت الفول السودانى كما يوجد دهن الصوف يسمى باللانولين وكذلك زيت القنب أبو النوم وزيت عباد الشمس جدول (٤)

درجات التصبن لبعض الزيوت والشحوم محسوبة بالنسبة لايدروكسيد الصوديوم بالكيلوجرام

اسم الماده الدهنيه	درجة التصبن أوكمية الجرامات من ايدروكسيد البوتاسيوم التى تصبن كيلوجرام من المادة الدهنية	كمية الجرامات من ايدروكسيد الصوديوم التى تصبن كيلوجراما من الماده الدهنية
الشحم	١٩٣ الى ٢٠٠	١٣٨ – ١٤٣
دهن الخنزير	١٩٥,٨	١٣٩,٨
دهن العظام	١٩١ الى ١٩٥	١٣٦,٤ – ١٣٩,٢
زيت السمك	١٨٧,٥٧ –١٩٤,٣١	١٣٣,٩٨ – ١٣٨,٨
زيت جوز الهند	٢٥٤ – ٢٦٣,٥	١٨١,٤٠ – ١٨٨,٢١
الشمع اليابانى	٢١٤,٤ – ٢٢١,٣	١٥٣,١٤ – ١٥٨,٠٧
زيت النخيل	١٩٦,٣ – ٢٠٥.٥	١٤٠ – ١٤٦,٨
" نواة النخيل	٢٤٦ – ٢٥٠	١٧٥,٧ – ١٧٨,٥
" الزيتون	١٨٩ – ١٩٦	١٣٥ – ١٤٠
" اللفت	١٧١ – ١٧٩	١٢٢,١٥ – ١٢٧,٨٥
" السمسم	١٨٦,٥ – ١٩٣	١٣٣,٢١ – ١٣٧,٨٦
" الفول السودانى	١٨٥,٦ – ١٩٧	١٣٢,٥ – ١٤٠,٧١
" اللوز	١٨٩ – ١٩٢,٥	١٣٥ – ١٣٧,٥

زيت بذرة الكتان	١٨٧ – ١٩٥	١٣٣,٥٧ – ١٣٩,٢٨
" القنب	١٩٢ – ١٩٤,٩	١٣٧,١٤ – ١٣٩,٢١
" حب أبى النوم	١٩٠ – ١٩٨	١٣٥,٧١ – ١٤١,٤٣
" عباد الشمس	١٩٨	١٣٧,٨٦
" بذرة القطن	١٩١ – ١٩٦,٥	١٣٦,٤ – ١٤٠,٢٥
" الخروع	١٧٦ – ١٨٣	١٢٥,٧٨ – ١٣٠,٧١
الاحماض الدهنيه لزيت نواة النخيل	٢٥٨ – ٢٦٥	١٨٤,٤ – ١٨٩,٣
الاحماض الدهنيه لزيت النخيل	٢٠٤ – ٢٠٧,٣	١٤٥,٧١– ١٤٨,٠٧
الاحماض الدهنيه لزيت بذرة القطن	٢٠٣,٩	١٤٥,٦٤
حامض الاوليـــك النقى	١٩٨,٩	١٤٢,٠٧
زيت نواة الزيتون	١٨١,٢ – ١٨٣,٨	١٢٩,٤٣ – ١٣٠,٧١

جدول (٥)

هذا الجدول يرينا كمية الجلسرين الموجوده بالمواد الدهنية المختلفة حسابا نظريا وكذلك كمية الجليسرين التي نحصل عليها من الدهن عند الصناعة عمليا ثم كمية الأحماض الدهنية الموجودة في المواد الدهنية المتعادلة ثم كمية الأحماض الدهنية المطلقة في المواد الدهنية في المائة .

اسم المادة الدهنية	كمية متوسط الجليسرين النقي في المائة نظريا بالنسبة للمادة الدهنية	كمية متوسط الجليسرين في المائة في درجة ٣٨ يومي التي تنتج عمليا	كمية الأحماض الدهنية في المائة الموجودة في المواد الدهنية المتعادلة	متوسط كمية الأحماض الدهنية المطلقة في المائة في المواد الدهنية
الشحم	١٠,٨٤	١٠	٩٥,٥٢	من ١–١٠
دهن الخنزير	١٠,٧٠		٩٥,٦٠	
دهن العظام	١٠,٤٦	٧,٥	٩٥,٦٨	من ١٠ – ٣٠
زيت السمك	١٠,٣٠	٦,٥	٩٥,٧٤	من ١–٥
زيت جوز الهند	١٣,٨٦	١٢	٩٤,٢٧	من ٢–٢٠
زيت النخيل	١٠,٩٠	٨,٥	٩٥,٥	من ١٢ – ٢٠
زيت نواة النخيل	١٣,٥٨	١٢,١	٩٤,٣٩	من ٢–١٠
زيت الزيتون	١٠,٥١	١٠	٩٥,٦٦	من ٣–٨
زيت اللفت	٩,٨		٩٥,٩٥	
زيت السمسم	١٠,٤٣	٨	٩٥,٦٩	١٧ ,٧
" الفول السوداني	١٠,٦٠	٧,٥	٩٥,٦٢	٦–٢٥
" بذر الكتان	١٠,٥٧	٩,٥	٩٥،٦٣	١–٣
" القنب	١٠,٥٤		٩٥،٦٥	

" زيت حب أبي النوم	١٠,٦٠		٩٥,٦٢	
" عباد الشمس	١٠,٦٠		٩٥,٦٢	
" بذرة القطن	١٠,٦٣	٩,٩	٩٥,٦١	٠-٢
" زيت الخروع	٩,٩٤	٦,٥	٩٥,٨٩	٣-٦
" الذرة	١٠,٤٦	٧,٥	٩٥,٦٨	" ٠,٥- ٢

١- تقدير الرطوبة

لا تختلف طريقة تقدير الرطوبة عن تقديرها في الجزء الأول سوى في عملية تجهيز العينة بالبشر ثم خلطها جيدا وأخذ وزنة في طبق الرطوبة وتكملة باقي الخطوات ثم حساب النسبة إلا أننا سوف نتعرض لطريقة أخرى في التقدير تختلف في درجة الحرارة والمدة الزمنية المستخدمة في التطاير وتفاصيلها

١- تؤخذ العينة على هيئة قشور رقيقة في طبق ألمونيوم موزون حيث يوزن بالطبق المعلوم الوزن ٥ جم بالضبط .

٢- يوضع الطبق المحتوي على العينة في فرن هوائي يضبط قبل الاستعمال على درجة حرارة ١٥٠ م ثم تراعى درجة الحرارة وتراقب بحيث لا تزيد عن ١٥٢ م حفاظا على العينة من الاحتراق (وعموما أنسب درجة ١٥٠ م $\pm$ ٢ م) .

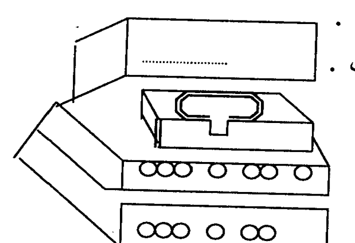
٣- تترك هذه العينة معرضة لهذه الدرجة مدة ٤٥ دقيقة بعدها تخرج العينة من الفرن ثم توضع في مجفف لتبرد ثم توزن .

٤- توضع العينة مرة أخرى بعد سحق العينة بساق زجاجي نظيف وجاف مع مراعاة عدم فقد أي جزء من العينة على الساق ثم تبرد العينة وتوزن حيث يكون الوزن قد ثبت تماما في حدود ٠,١ % من آخر مرتين يجري فيها اختبار ثبات الوزن .الحساب = $\frac{(ع - ب) \times ١٠٠}{و}$ حيث أن

ع = وزن الطبق + العينة قبل التجفيف .

ب = وزن الطبق + العينة بعد التجفيف .

و= وزن العينة .

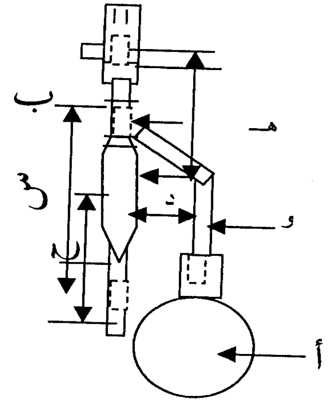


جهاز تقدير الرطوبة

طريقة التقطير لتقدير الرطوبة (دين واستارك)

١- يتم تنظيف الجهاز بخليط من حمض الكبريتيك وبيكرومات البوتاسيوم ثم يغسل جيدا بالماء ويجفف أو يستخدم المنظف الصناعي في التنظيف .

٢-يوزن من ١٠ ــ ٢٠ جرام في دورق التقطير ويملأ حتى منتصفه بمذيب التلوين أو الزيلين ثم يضاف قليل من الخزف لتنظيم الغليان وعدم الفوران ثم يفتح ماء التبريد الذي يملأ المكثف ثم تسخن العينة بمصدر مناسب ويستمر الغليان حتى يكون معدل التقطير والتكثيف مناسب وعندما يتقطر معظم الماء يزداد مدى التقطير حيث يثبت حجم الماء في المستقبل لمدة نصف ساعة على الأقل



د = ٤٥ ــ ٥٥ مم

هـ = ٢٢ ــ ٢٤ مم

و = ٩ ــ ١١ مم

س = ٢٣٥ ــ ٢٤٠ مم

ح = ١٤٦ ــ ١٥٦ مم

جهاز تقدير نسبة الماء (دين ستارك)

٣- يزال مصدر التسخين ويغسل جدران المكثف بالزيلين أو التلوين حتى ينفصل كل الماء الموجودعلى جدران المكثف ويترك الجهاز ليبرد ويستعان بالماء الذى حرارته ٢٥ م لمدة ربع ساعه على الاقل فى التبريد حتى تصير طبقة المذيب رائقه ويقرأ حجم الماء .

$$\text{نسبة الرطوبه} = \frac{\text{١٠٠} \times \text{ع} \times \text{ث}}{\text{و}}$$

حيث ح = حجم الماء بالملليمترات ، ث الكثافة النوعيه للماء عند قراءة حجم الماء ، و = وزن العينه

صور الماء :

١- الماء الحر

٢- ماء التبلور ويوجد فى صوره هيدرات مثل هيدرات الاملاح والسكريات.

٣-الماء المرتبط مع المواد العضويه وهو من الصعب تبخيرة من المادة الغذائية .

٤- الماء المدمص ويدمص على السطح ويسمى باسم الماء الهيجروسكوبى أحيانا .

التصبن بالقلوى وتقدير المواد الدهنيه الكلية

يمكن أعتبار أن التصبن بالقلوى يحدث بتفاعلين (أولا) تشقق (انفصال) الجليسريدات إلى أحماض دهنيه وجلسرين (ثانيا تعادل هذه الاحماض الدهنيه التى أصبحت مطلقه بالقلوى وتكوين ملح الصابون .

ويمكن القول بان هذين التفاعلين لا يحدثان على التوالى بل دفعة واحدة ، فمجرد وجود الاحماض الدهنيه مطلقه تتحد بالقلوى إذا ليس لديها متسع من الوقت يسمح بوجودها مطلقه .

وإذا قارنا بين التشقق الذى يحصل بواسطة البخار المسخن فوق العاده والتشقق بالقلوى فإننا نجد انه فى الحاله الاولى تلزمنا درجة حرارة ٢٧٥ـ٣١٥ م مع انه فى الحاله الثانية لا تحتاج الا الى الحرارة الاعتيادية لغليان الماء وأنه لبعض المواد لاتلزمنا الا درجة حرارة خفيفه ومن هذا ينتج أن التشقق بالقلوى أسهل بكثير من التشقق بالطرق الاخرى ففى حالة التشقق بواسطة البخار نحصل على الاحماض الدهنية والجليسرين أما فى الحالة الثانية فيحدث التصبن ونحصل على مادة غرويه (غراء الصابون) مع الجلسرين .

والتصبن أو (تحويل الدهن الىصابون) لا يحدث دفعه واحدة وأنما تدريجيا عند مزج الصودا بالمواد الدهنية نحصل على سائل لبنى "مستحلب " يتحول بالتدريج الى غراء الصابون إلى أن يتم اتحاد كل المواد الدهنيه بالصودا .

وحيث ان النسبه محفوظه بين الجلسرين والاحماض الدهنيه فكذلك النسبه بين الاحماض الدهنيه والقلوى لا تتغير وعليه فالتصبن بواسطة القلوى يحلل التركيب الكميائى الذى بين الجلسرين والاحماض الدهنيه فى المواد الدهنية المتعادله . ولهذه العمليه تلزم كميه معلومه من القلوى لتفصل كل الاحماض الدهنيه التى كانت مركبه من الجلسريد وتتحد بها ومن أهم

عوامل التصبن إيجاد تماس (تلاصق تام) بين المواد الدهنيه والقلوى وهذا العمل الميكانيكى يحصل عادة بواسطة الغلى والتقليب بالطماسه . ومتى تمت عملية التصبن وتكون الصابون نأتى لعملية تقدير المواد الدهنيه الكلية حيث الاساس فيها عملية تكسير الصابون بواسطة حامض معدنى لاعادة تكون الاحماض الدهنيه وتقديرها كما فى خطوات الاختبار التالية :

٢-تقدير المواد الدهنية الكليه

وهى إجمالى المواد الدهنيه الكليه الناتجة بعد معاملة وزن معين من الصابون المذاب فى قدر مناسب من الماء الساخن بواسطة حامض معدنى مخفف يد كل ١ : ١ أو كبريتيك ١ :٤ شاملة بالطبع ما قد يحتويه الصابون من جلسريدات متعادلة غير متصبنة وغير قابلة للتصبن وتجرى كما يلي :

١- يؤخذ وزنه ٥ جم بالضبط في كأس سعة ٢٥٠ سم ويضاف إليهما ١٠٠ سم ماء ساخن للإسراع في الذوبان ثم توضع على سخان وتقلب بساق زجاجي حتى تمام الذوبان .

٢-يضاف ٢ ــ ٣ نقط من دليل ميثيل أورانج بعد تمام ذوبان الصابون ثم يضاف حامض يد كل مخفف بنسبة ١ : ١ حتى بداية ظهور لون أحمر ثم يضاف ٥ سم زيادة من الحامض ويستمر في التسخين حتى تمام انفصال الأحماض الدهنية وتكون طبقة زيتية على السطح دليل على تمام عملية الفصل والاستواء .

٣- تنقل العينة إلى قمع فصل سعة ٥٠٠ سم يحتوي على ٥٠ سم من مذيب البترولبم إيثير أو الهكسان ويغسل الكأس مرتين بالمذيب مستخدما في كل مرة ٢٥ سم من المذيب وينقل ناتج الغسيل إلى قمع الفصل ثم يترك القمع للراحة .

٤- تفصل طبقة الماء ثم يغسل محتويات القمع بالماء الساخن مرتين بعد كل غسلة يترك القمع للراحة وتفصل مياه الغسيل بعد ذلك .

٥-تؤخذ طبقة الأحماض الدهنية ثم ترشح إذا كان بها شوائب أو تستقبل مباشرة داخل دورق مخروطي سعة ٢٥٠ سم موزون من قبل ثم يغسل القمع من آثار الأحماض المتبقية به بواسطة ٢٥ سم من المذيب مرتين ويستقبل المذيب الناتج بعد الغسل داخل الدورق ثم يوضع الدورق على حمام مائي حتى تمام التبخير ويوضع بعد ذلك في الفرن على درجة ١٠٥ م لمدة ساعة ويبرد في مجفف ويوزن وتعاد عملية التجفيف والتبريد والوزن لمدة ١٥ دقيقة اخرى حتى يثبت الوزن .

وتحسب النسبه كما يلى = $\frac{(ع - ب) \times ١٠٠}{و}$

حيث أن ع = وزن الدورق + العينه

ب = وزن الدورق فارغ

و = وزن عينة الصابون

ملاحظات :-

١- لتجنب الفوران أو فقد العينه أثناء التكسير بالحامض يضاف للكأس قطع صغيره من الخزف وتوضع فوق شبك حرارى لتنظيم التسخين والغليان .

٢- عند استخدام ورق ترشيح لترشيح العينه إذا كانت الاحماض الدهنيه محتويه على شوائب يراعى غسل ورقة الترشيح بالمذيب الساخن حتى تمام التأكد من عدم تشرب الورقة بالاحماض الدهنيه فيحدث خطأ في تقدير نسبة الاحماض الدهنيه ويراعى بالطبع استقبال ناتج الغسيل داخل الدورق المحتوى على الاحماض .

٣- استخدام حامض مركز فى التكسير يعــرض الاحمــاض الدهنيــه للاحتراق كما أنه يطيل من الفترة التى تستخدم فى تمام فصل الاحماض الدهنيه واستوائها .

(القلويه وتقدير القلوى الحر)

يحتوى الصابون بعد تمام عملية التمليح على كمية من القلوى المطلق تقــدر بنحو ٤,٥% فى الحلة . وهذه القلويه الزائده ستسقط معظمها مع المحلـــول السفلى بعد راحة الحلة ونحصل على الصابون المتعادل أو الــذى يحتــوى على قدر مقبول من القلوى المطلق علما بأن وجود هذا القدر مطلوب حتــى لا يكون الصابون عرضة للزناخة والتزيت خاصة ولو كان التصبن غير تام وغير كامل ويختلف القلوى الحر أو المطلق عن القلويه المتحدة التى تفاعلت مع الاحماض الدهنيه وكونت الصابون (ملح الحامض الدهنى) ويتم تقديــر القلوى الحر كما يلى :-

٣-تقدير القلوى الحر

وهى القلوية الطليقة الموجودة بالصابون فى صورة حــرة والتــى يمكــن حسابها على هيئة أكسيد صوديوم.

ويمكن إجرائها كما يلى :-

١- نزن وزنة من الصابون تتراوح بيــن ٣,١ ـــ ٦,٢ جــرام فــي دورق مخروطي ٢٥٠ سم .

٢- يضاف للوزنة ٥٠ سم كحولي إيثلي متعادل بالصودا الكاوية في وجــود دليل فينولفثالين .

٣- يذاب الصابون في الكحول المضاف له على الساخن وبعد تمام الذوبــان يعاير باستخدام حامض يد كل ١,٠ عياري حتى اختفاء اللون القرمزي .

وتحسب النسبة المئوية للقلوية الحرة كأكسيد صوديوم كما يلي :

$$\frac{ع \times ن \times ٣١ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times و}$$

حيث أن ع = عدد سم الحامض المستخدم في معايرة العينة .

ن = عيارية الحامض

و = وزن العينة

٤- تقدير الحموضة الحرة

هي النسبة المئوية للحموضة الطليقة في الصابون والتي يمكن حسابها على صورة حامض أوليك ما لم ينص على ذلك في حالة ما إذا كان الصابون حامضي وتقدر كما يلي :

١- تزن وزنة من الصابون تتراوح بين ٢,٨٢ ــ ٥,٦٤ جم في دورق سعة ٢٥٠ سم .

٢- يضاف ٥٠ سم كحول متعادل في وجود دليل فينولفثالين وتذاب العينة على السخان وبعد تمام الذوبان تعاير باستخدام أيدروكسيد صوديوم ٠,١ عياري حتى ظهور لون وردي وتحسب النسبة المئوية للحموضة كحامض أوليك كما يلي :

$$= \frac{ع \times ن \times ٢٨٢ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times و}$$

حيث أن ع = عدد سم ص أ يد المستخدم في المعايرة .

ن = عيارية محلول ص أ يد المستخدم في المعايرة .

و = وزن عينة الصابون .

*ملحوظة : تسرى هذه الطريقة في الحساب على جميع الصابون ذو التأثير الحامضي مع تغير الرقم ٢٨٢ حسب الوزن المكافئ للحامض الدهني والذي

يعزي إليه التأثير الحمض للصابون فقد يكون حمض لوريك أو استياريك أو غيرها .

٥–تقدير القلوي المتحد كصابون

وهو مقدار أيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم الذي يتحد بالأحماض الدهنية مكونا ملح الحامض الدهني (الصابون) محسوبة كأكسيد صوديوم .
ويمكن تقديره كما يلي :

١–تقدير النسبة المئوية للأحماض الدهنية كما بالتجربة رقم ٢ من هذا الجزء.

٢–يؤخذ من الاحماض الناتجة من التقدير السابق وزنه تعادل ١ جرام بالضبط .

٣– تذاب الوزنه فى ٢٥ سم كحول ايثايل متعادل فى وجود دليل فينولفثالين وبعد تمام الذوبان تعاير بمحلول ص أ يد ٠,١ عيارى .

٤– تنسب كمية المحلول القلوى المستخدم فى المعايرة للوزنه المأخوذة (١جم) لوزن الاحماض الدهنية الكلية الناتجة فى التجربه لنحصل على إجمالى السنتيمترات المستخدم فى معايرة الاحماض الكلية المقدرة فى التجربه رقم ٢ ومنها يمكن حساب النسبه المئوية للقلوى المتحدكصابون محسوبه كأكسيد صوديوم .

طريقة الحساب= $\frac{٣١ \times ع \times ب \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times و}$

حيث أن ع = عيارية محلول ص أ يد

ب = عدد سم ص أ يد

و = وزن عينة الصبون المأخوذة لإجراء اختبار تقدير الاحماض الدهنية الكليه كما فى التجربة رقم ٢

٦- تقدير المواد غير القالبة للذوبان فى الكحول

وتشمل هذه المواد الكربونات والفوسـفات والسـليكات والكبريتـات والمواد المالئة مثل الدقيق والنشا وبودرة التلك .

طريقة التقدير :-

١-نزن ٢ جم بالضبط من عينة الصابون ثم تجفف فى الفرن علـى درجة ١٥٠ م لمدة نصف ساعة .

٢-تبرد العينه ثم تنقل إلى ورقة ترشيح سبق تجفيفها ووزنها فارغة مع ملاحظة عدم فقد أى جزء من العينه حيث انـه يدخـل فـى الحساب .

٣- توضع ورقة الترشيح بعد قفلها جيدا داخل جزء وسطى لجـهاز استخلاص ويركب المكثف ثم يوضع فى القابله الخاصة بجـهاز الاستخلاص ١٥٠ سم^3 مـن كحـول الايثـايل المتعـادل مـع الفينولفثالين ثم يوضع الجهاز بالكامل على حمام مائى ويسـتمر فى استخلاص الصابون حتى يتبقى بورقة الترشيح المواد الغـير قابلة للذوبان فـى الكحـول فقـط ويجـب أن تسـتمر عمليـة الاستخلاص حوالى ٤ ساعات على الاقل مع ملاحظـة عمـل سيفون كل ١٠ دقائق على الاكثر وتتوقف دقة الاستخلاص علـى سرعة تكثيف الكحول على العينه .

٤- تنقل ورقة الترشيح ومحتوياتها بعد التأكد من عدم وجود صابون بها (وذلك بأخذ كمية من الكحول المتساقط من ورقـة الترشـيح ووضع ٢ سم حامض يد كل مخفف ١ : ١ ويجب ألا تظـهر عكارة فى الكحول إذا كانت العينه قد تم استخلاصها بالكامل .

بعد إجراء هذا الاختبار تنقل العينه إلى فرن كهربائى على درجة ١٠٥ م لمدة ساعة ثم تخرج وتبرد فى مجفف ثم توزن .

$$\text{طريقة الحساب} = \frac{\text{ع} - \text{س} \times ١٠٠}{\text{و}}$$

حيث أن ع = وزن المتبقى على ورقة الترشيح + وزن ورقة الترشيح

س = وزن ورقة الترشيح فارغة

و = وزن عينة الصابون (٢ جرام)

٧- تقدير المواد الغير متصبنة

يدل هذا الاختبار على مدى وجود جليسريدات الأحماض البيوتريكية في الزيوت والدهون التي استخدمت في تصنيع الصابون ووجود هذه المواد يؤثر بشكل ملموس على مظهر ورائحة الصابون المنتج خاصة لو استدعت الظروف تخزين المنتج لفترة من الوقت .

وإذا لم يكن التصبن تام كامل للمواد الدهنية فإن المواد المتبقية بدون تصبن سوف تؤثر بلاشك على صفات المنتج بعد التصنيع بفترة بسيطة وتجعله غير قابل للتخزين حيث ستظهر بقع على سطح الصابون ورائحه زنخه غير مقبولة كما أنه يؤثر على الرائحة المضافه لصابون التوليت وهناك دلائل عملية على اكتمال عملية التصبن منها .

١-أنه إذا وضع جزء من غراء الصابون على سطح زجاجة مسطحة وإحتفظ الغراء بشفافيته مدة يتعكر تدريجيا بعد ذلك يبرد مبتدأ من الجوانب وينتهى فى مركز الدائرة ثم أن العينة تلتصق على الزجاج وعند لمسها بالاصبع يكون لها ضغط وتبقى جافة ولاتعرق فهذه كلها أدلة على أن الغراء جيد كامل التصبن وكمية قلويته مضبوطه .

٢-إذا تعكرت العينة على الزجاج بسرعة وتكونت دائرة سنجابية (غامقة) على الجوانب أو عليها بقعا غمقاء ويظهر أنها لينة شحمية ولايثبت وضغطها تحت الاصبع بسيط وهذا يدل على وجود زيت غير متصبن فيلزم إضافة صودا ليتصبن الزيت المطلق ، وإذا كسى العينة جلد رفيع بسرعة فهذا دليل على زيادة القلوى ونقص فى الزيت .

٣-وإذا ما عرقت العينة وظهر حول الجوانب آثار محلول منفصل فهذا يدل على أن الغراء يحتوى على صودا كاوية أكثر من اللازم وأن الحلة فـــي حالة عزل وتعالج إما بإضافة ماء أو إضافة زيت للحلة وعامـــة تقـــدر المواد الغير متصبة كما يلي :

١- نزن ٥ جرام من الصابون الذي يتم بشره وخلطه جيـــدا ويستحســـن أن يكون التقطيع على هيئة قشور رقيقة للاسراع في عملية الذوبان في مخلـــوط الاذابة الذي يتكون من الماء المقطر وكحول الايثايل بنسبة ٢ : ١ بالحجم مع مراعاة التسخين على لهب منخفض الحرارة ثم تترك العينة بعد الذوبان لتبرد لحرارة الغرفة .

٢- تنقل العينة إلى قمع فصل يحتوي على ٥٠ سم من الايثير ويغسل الكأس المحتوي على العينة بعد نقلها لقمع الفصل بـــ ٢٥ سم من مخلـــوط الاذابـــة وتنقل لقمع الفصل وترج العينة بطريقة رأسية بعد قفل القمع بالغطاء وتـــترك العينة للراحة حتى تتكون طبقتين .

٣- يفصل طبقة الصابون السفلية وتستقبل في الكأس الأول الذي تـــم إذابـــة الصابون فيه ثم تستقبل طبقة الاثير في كأس آخر .

٤- يوضع في قمع الفصل ٥٠ سم إيثير ثم تنقل إليـــــه محتويـــات الكـــأس المحتوي على مخلوط الاذابة والصابون ويغطى القمع ثم يرج بطريقة رأسية ويترك للراحة ثم يفصل بنفس الأسلوب السابق وتكرر عملية الاســـــتخلاص مرة ثالثة ورابعة .

٥- بعد ذلك تجمع مرات الاستخلاص الأربعة وتوضع في قمع الفصل الـــذي يحتوي على ٢٠ سم ماء مقطر ويرج بنفس الطريقة ويترك للراحة وتفصـــل طبقة المياه ثم يضاف ٢٠ سم من محلول مائي لأيدروكسيد البوتاسيوم نصف عياري وترج بطريقة رأسية وتترك للراحة ثم تفصل طبقة القلوي .

٦- تكرر عملية الغسيل بالماء والقلوي عدة مرات ثم يغسل بالماء فقط عـــدة مرات حتى يكون تأثير المياه متعادل مع الفينولفثالين ثم ترشح طبقة الاثـــير

بعد التخلص من الماء خلال ورقة ترشيح داخـــل دورق مخروطـــي ســـعة ٢٥٠سم سبق وزنه ويبخر المذيب على حمام مائى ثم توضع فى فرن علـــى درجة ١٠٥ °م لمدة ربع ساعة وتبرد في مجفف وتوزن .

طريقة الحساب = $\frac{(ع - ب) \times ١٠٠}{و}$

حيث أن ع = وزن الدورق + محتوياته من العينة

ب = وزن الدورق فارغ

و = وزن عينة الصابون

٨- تقدير المواد الغير قابلة للتصبن

بعد تقدير المواد الغير متصبنة يمكن تقدير المواد الغير قابلة للتصبن علـــى نفس الدورق المحتوي على المواد الغير متصبنة بعد وزنه والحصول علـــى النتيجة السابقة ثم يضاف إليه ٢٥ سم^{٣} من محلول أيدروكســـيد بوتاســـيوم كحولي نصف عياري وتغلى لمدة نصف ساعة ثم تجرى نفـــس الخطـــوات السابقة في التقدير رقم ٧ (المواد الغير متصبنة) .

ثم يجفف الدورق ويوزن كما سبق وبعد الوزن يذاب المتبقي فـــي ٢٥ ســـم كحول إيثايل متعادل في وجود دليل فينولفثالين ثم يعاير بمحلـــول ص أ يـــد ٠,٠٢ عياري وتؤخذ قراءة السحاحة .

<u>طريقة الحساب :</u>

١- وزن الأحماض الدهنيـــة فـــي المســـتخلص = عـــدد ســـم ص أ يـــد ٠,٠٢ع×٠,٠٠٥٦ .

٢- النسبه المئويه للمواد الغير قابله للتصبن = ٢٠(وزن الباقى فى القابلـــه ـــ وزن الاحماض الدهنيه فى المستخلص أ) .

هناك مجموعة من الملاحظات ذكرت فى الباب الخاص بالزيوت والدهون يجـــب مراعاتها وللتذكرة نعددها فيما يلى :-

١-لمنع أى تحليل مائى يكون حجم الكحول والماء متساويين ١ : ١

٢-تجرى عملية الغسيل بالقلوى للتحلص من أى احماض دهنية نتجت عن التحليل المائى إذا زادت نسبة الماء عن الكحول أو إختلفت النسبة المذكورة فى (١) .

٣-إذا حدث وتكون أملشن يمكن كسر هذه الطبقة بإضافة بيكربونات صوديوم أو كحول أو جليسرين أو صودا كاوية .

٤-أحسن طريقة للرج هي الرأسية لفترة كافية وعليها تتوقف الازالة الكاملة للمواد الغير قابلة للتصبن .

٩-تقدير المواد الغير قابلة للذوبان في الماء

خطوات التجربة :

١-نزن العينة ٢ جم بالضبط وتجفف كما سبق في المواد الغير قابلة للذوبان في الكحول .

٢- تنقل العينة إلى ورقة ترشيح مجففة وموزنه ثم يجري استخلاصها بالكحول .

٣-لايتم تجفيف العينة بعد الاستخلاص بالكحول ولكن يتم غسيل ورقة الترشيح بماء مقطر عدة مرات من ٤ـ٦ مرات على درجة حرارة ٦٠ ْم وذلك حتى يتم استخلاص المواد القابلة للذوبان بالاضافة للتأكد من التخلص من أي آثار للمواد القابلة للذوبان في الماء والموجودة على سطح ورقة الترشيح .

٤-بعد اتمام عملية الغسيل توضع ورقة الترشيح في الفرن للتجفيف على درجة حرارة ١٠٥ ْم لمدة ساعة ثم تنقل للمجفف لتبرد ثم توزن وتحسب النسبة الحساب =

$$\frac{(ع - س) \times ١٠٠}{و}$$

حيث أن ع = وزن ورقة الترشيح والمتبقى عليها

س = وزن ورقة الترشيح فارغة

و = وزن عينة الصابون

(عملية التمليح وتقدير كلوريد الصوديوم)

تجرى عملية التمليح للحصول على صابون نقى خالى مما هو عالق به من أوساخ ومواد غريبه فضلاً عن عزل الماء الزائد الموجود بالغراء وكذلك الجلسرين الذى كان موجوداً بالمواد الدهنيه قبل عملية التعسيل والتسويه وعموماً سوف يأتى الكلام عن عملية التمليح فيما بعد ويجب أن نذكر بأنه كما ذكرنا بأن عملية العزل تتم بعملية التمليح الأأنه يوجد عزل بالصودا الكاويه وله نفس القوه والفاعلية كالملح وبنفس الشروط وحالة التركيز ويستعمل على الخصوص للانواع التى تحتوى على صابون جوز الهند والذى يذوب بدرجة كبيرة فى المحلول الملحى ولكنه يتكلف أكثر لارتفاع ثمنه ثم خطورته فى إحتمال تعليق كمية من الصودا بالصابون ولذلك يجب الانتباه التام عند استعماله ونظراً لما لزيادة الملح عند عملية التمليح من تأثير على قوام الصابون حيث أن زيادته تؤدى لتفكك الصابون عند الضغط عليه ويجعل القوام هش لذلك يجب العنايه التامه عند هذه العمليه بحيث تكون كميته معقوله وفى حدود المواصفة المطلوبه ويقدر كلوريد الصوديوم فى الصابون كما يلى :-

١٠-تقدير كلوريد الصوديوم فى الصابون

الخطوات :-

١-نزن ٥ جم من الصابون ثم تذاب فى ١٠٠ سم ماء مقطر .

٢-بعد تمام ذوبان الصابون تضاف ٢ : ٣ نقطة من دليل ميثيل اورانج ثم يضاف حامض نيتريك تركيزه ٢٥%حتى ظهور لون أحمر ويضاف ٥ سم زيادة من الحامض لضمان تكسير عينة الصابون .

٣- بعد تكوين طبقة زيتيه على سطح العينــه وإنفصـــال الاحمـــاض الدهنيه وروقان طبقة الماء ترشح العينه خلال ورقة ترشيح مبللـــه بالماء المقطر ويستقبل الترشيح داخل دورق مخروطى ســعة ٢٥٠ سم ثم تغسل ورقة الترشيح بالماء المقطر عدة مرات .

٤- تعادل العينه بعد إضافة ٢ نقطه من دليل ميثيل اورانج مرة أخرى باستخدام محلول ص أ يد تركيزه ٥٠% حتى ظهور لون أصفر ثم يضاف نقطه أواكثر من حامض النيتريك المخفف حتى يكون اللون حمضى ضعيف .

٥-يضاف ١ سم من دليل بوتاسيوم كروميــت ٥% لكــل ســم مـــن المحلول المستخدم فى العينه ثم تعاير بواسطة محلول ٠,١ عيــارى من نترات الفضة وتستمر فى المعايرة حتى ظهور لــــون أحمـــر طوبى ثم تؤخذ القراءة

طريقة الحساب = $\frac{\text{س} \times \text{ع} \times ٥٨,٥ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times \text{و}}$

حيث أن س = عدد سم محلول نترات الفضة المستخدم في معايرة العينة .

ع = عيارية محلول نترات الفضة .

و = وزن العينة .

ملاحظات :

١- لا تستخدم في التكسير حامض يد كل بل يستخدم حامض النيتريك حتـــى لا يدخل الكلوريد في التقدير إذا استخدم حامض يد كل .

٢-زيادة نسبة الحامض قبل المعايرة بنترات الفضة لا يظهر نقطة النهايـــة لذلك يجب أن يكون المحلول أما متعادل أو حمضــــي ضعيــف بنقطـــة واحدة .

١١-تقدير رقم الاستر

وهو عدد ملليجرامات القلوي المستخدم فعلا في تصبين إسترات الجليسريدات ويمكن الحصول عليه بطرح الرقم الحمضي من رقم التصبن لنفس المادة .

١٢- تقدير رقم التصبن

وهو عدد ملليجرامات أيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتصببين جرام من الزيت أو الدهن .

ويجرى الاختبار كما سبق أن ذكرنا في الجزء الأول إلا أنه يزاد عليه عند تقديره في الصابون الخطوة الأولى التي يمكن بها الحصول على المادة الدهنية من الصابون والتي سوف نذكرها فيما يلي :

١- نزن ١٠ جم صابون في كأس زجاجي سعة ٢٥٠ سم ثم تذاب في ١٠٠ سم من الماء المقطر الساخن ثم يضاف حامض يد كل ١:١ بمقدار ٢٠ سم ويستمر في التسخين حتى تمام انفصال الأحماض الدهنية وتنقل إلى قمع فصل وتغسل بالماء المقطر عدة مرات حتى يتم التخلص من آثار الحامض المعدني وترشح الأحماض وتجفف ثم يؤخذ منها وزنة ٢,٢ جرام في دورق ويجري عليها نفس الخطوات التي ذكرت في الجزء الأول ولا داعي لتكرار الخطوات فمن المفيد أن نستعرض بدلا من التكرار طريقة تحضير محلول أيدروكسيد البوتاسيوم .

• تحضير محلول أيدروكسيد البوتاسيوم

أ- أذب ٣٢ جرام من أيدروكسيد البوتاسيوم في ٢٠ سم ماء مقطر في دورق معياري سعة لتر ثم أكمل للعلامة باستخدام كحول الايثايل النقي

ب- رشح المحلول بعد تخزينه لمدة ٢٤ ساعة .

ج ـــ قدر قلوية المحلول بواسطة حامض يد كل نصف عياري .

تحضير كحول نقي

١ـــ أذب ٢ ـــ ٣ جرام من نترات الفضة في ٥ سم ماء مقطر ثـــم أضـــف المحلول إلى ١٢٠٠ سم من الكحول

٢- أذب ٥ جرام أيدروكسيد بوتاسيوم فى ٢٥ سم٣ من الكحول الدافئ وبعـد أن يبرد أضف ببطء وبدون تحريك إلى المحلول الكحولى لنترات الفضـــة ثم يخزن فى مكان هادئ بدون تحريك .

٣-عدم تحريك المحلول يؤدى الى رسوب أكسيد الفضة فيرشح بعـــد ذلـــك المحلول ثم يقطر ويستخدم بعد ذلك فى التحضير .

١٣- تقدير الرقم اليودى

وهو عدد جرامات اليود التى تتحد بمائة جرام من الزيت أو الدهـــن وهـــو أكثر الاختبارات أهميه للتميز بين الزيوت وتعين نوعها بالنســـبة لســـرعة تحديد المجموعة التى تنتمى إليها وكذلك لعدم تـــأثير التغـــيرات البســـيطة بتركيب الزيت على دقة الطريقة بسهولة كبعض الاختبارات الاخرى ..

ويتوقف هذا الاختبار على امتصاص الاحماض الغير مشـــبعة واســـترات جلسريداتها للهالوجينات لتكوين مركبات اخرى . فيتحد مثلا علـــى ســـبيل المثال حامض الاوليك (ك ١٧ يد ٣٣ ك أ أ يد) مع ذرتين من اليود لتكوين المركب ثاني أيود وحامض الاستاريك (ك ١٧ يـــد ٣٣ ي ٢ ك أ أ يـــد) ويتميز امتصاص الدهن أو الزيت لليود بالبطء الشديد. ولذلك تتم الاضافـــة عن سبيل عامل كلوريد اليود أو بروميد اليود .

طريقة التقدير :

١-نزن ٥ جرام من الصابون في كأس وتذاب فى الماء المقطر ثم يضاف حامض يد كل ١ :١ حتى يتم تكسير وانفصال الاحماض الدهنيه وتكوين طبقه زيتيه رائقة تنقل الاحماض لقمع فصل وتغسل جيدا بالماء المقطر والساخن حتى تمام التأكد من التخلص من الحمض المعدنى (يد كل) ثم تفصل طبقة مياة الغسيل السفلية وتنقل الاحماض الدهنيه من قمع الفصل الى ورقة ترشيح حيث ترشح فى كاس زجاجى سعة ٥٠ سم وتجفف فى الفرن ويأخذ منها وزنه تعادل نصف جم بالضبط ±٠,٠٠٠٢ ويجرى عليها باقى الخطوات التاليه :-

٢-يضاف للوزنه الموزونه فى دورق مخروطى سعة ٥٠٠ سم ٥ سم كلوروفورم ويجهز دورق آخر يستخدم كبلانك توضع به نفس الحجم من الكلوروفورم ٥ سم

٣-يوضع لكل من العينه والبلانك ٢٥ سم من محلول ويجز ثم توضع فى الظلام لمدة نصف ساعة ثم تخرج العينه ويضاف اليها ١٠ سم يوديد بوتاسيوم ١٠ % لكل من العينه والبلانك ثم يضاف ١١٠ سم ماء مقطر لكل من العينه والبلانك يستخدم جزء منها لغسيل الغطاء وجدران الدورق ثم تعاير العينه بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم ٠,١ عيارى حتى قرب إختفاء اللون البنى فيضاف ١ سم من دليل النشا ١% ويستمر فى المعايرة حتى زوال اللون الازرق وتكرر نفس العمليه بالنسبه للبلانك وتؤخذ القرائتين للعينه والبلانك وتطرح وتحسب النسبه :

$$\text{طريقة الحساب} = \frac{(\text{ب} - \text{ع}) \times \text{ن} \times ١٢,٦٩}{\text{و}}$$

حيث أن ب = عدد سم ثيوكبريتات الصوديوم المستخدمه فى معايرة البلانك

ع = عدد سم ثيوكبريتات الصوديوم المستخدمه فى معايرة العينه

و = وزن عينه الاحماض الدهنيه (نصف جم)

١٤- اختيار التتر

وهي الدرجة الباردة القصوى الثابتة لفترة قصيرة من الوقت التي يتم فيها تحبب أو تجمد الحامض الدهني .. أو هي أقصى درجة حرارة يتجمد عندها الحامض الدهني ..

طريقة التقدير

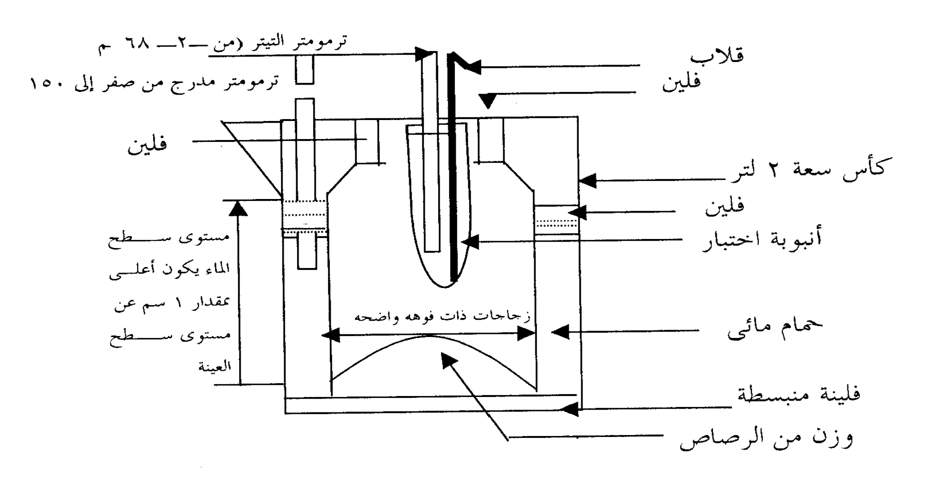
١-يتم وزن ٨٠ جم صابون إذا كانت نسبة الأحماض الدهنية ٨٠% أو يوزن ١١٠ جم صابون إذا كانت نسبة الأحماض الدهنية ٦٠% .

٢-توضع الوزنة في كأس سعة ١٠٠٠ سم ((واحد لتر)) ويضاف إليها ٣٥٠ سم ماء مقطر ثم تقلب على السخان حتى تمام الذوبان للصابون .

٣- يضاف ١٠٠ سم حامض كبريتيك ١ : ٤ بعد إضافة ٤ : ٥ نقط من دليل ميثيل أورانج حتى يتغير لون المحلول إلى اللون الأحمر .. وإذا لم يتغير اللون نستمر في إضافة الحامض حتى ظهور اللون الأحمر .

٤-يستمر التسخين مع إضافة بعض قطع من الخزف لتنظيم الغليان مع وضع شبكة من السلك الحراري تحت الكأس لتنظيم عملية الغليان وفصل الأحماض الدهنية وبعد تكوين طبقة زيتية رائقة على السطح ينقل محتويات الكأس إلى قمع فصل سعة واحد لتر ويفصل الماء ويغسل محتويات القمع بالماء الساخن عدة مرات للتخلص من آثار الحامض .

٥-ترشح طبقة الأحماض الدهنية خلال ورقة ترشيح ويوضع ناتج الترشيح في كأس سعة ١٠٠ سم ويوضع الكأس داخل فرن كهربائي للتجفيف على درجة ١١٠ م لمدة نصف ساعة .



جهاز تقدير درجة تجمد الاحماض الدهنية (إختبار التتر)

٦- تنقل الأحماض الدهنية بعد جفافها تماما إلى أنبوبة اختبار قطرها ٢,٥سم حتى ارتفاع ٥,٧ سم على أن يكون درجة حرارة الأحماض أكثر من درجة التجمد بحوالي١٠ درجات مئوية ويوضع بداخلها ترمومتر مئوي مقسم لأقرب ٠,٢ م ثم تقلب بطريقة رأسية . مع ملاحظة أن تكون درجة حرارة الماء حول الجهاز من ١٠ — ١٥ م ثم يلاحظ ثبات درجة حرارة الترمومتر لمدة ٣٠ ثانية فإذا ثبت لهذه المدة أو ارتفعت درجة الحرارة تؤخذ درجة الحرارة بعد الارتفاع وإذا انخفضت بعد ثبات ٣٠ ثانية تؤخذ درجة الحرارة التي ثبت عندها الحرارة بعد الارتفاع الثاني وتكون هي أقصى درجة حرارة يتجمد عندها الحامض الدهني.

١٥- تقدير الرقم الحمضي

ويعرف الرقم الحمضي بأنه عدد المليجرامات من أيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية المنفردة الموجودة بجرام واحد من المادة الدهنية .

وتتلخص طريقة التقدير فيما يلي :

١-تزن من ٥-١٠ جرام من الصابون في كأس سعة ٢٥٠ سم ثم تذاب في ١٠٠ سم ماء مقطر ساخن وبعد تمام ذوبان الصابون على السخان يضاف من ١٠ ـ١٥ سم حامض يد كل ١ : ١ ويستمر فى التسخين حتى تمام انفصال الاحماض الدهنيه وتكون طبقة زيتيه رائقه .

٢- تنقل طبقة الاحماض الدهنيه الى قمع فصل سعة ٥٠٠ سم ثم تغسل الاحماض الدهنيه عدة مرات بماء مقطر ساخن حتى التخلص تماما من آثار الحامض المعدنى (ويمكن إجراء اختبار على ذلك بأخذ كميه من مياة الغسيل وتختبر باضافة بعض نقط من دليل الميثيل اورانج اليها يجب أن يكون لون المياة أصفر وإذا ظهر لون بصليى أو أحمر تغسل مرة أخرى حتى يكون ماء الغسيل أصفر دليل على عدم وجود آثار من الحامض المعدنى)..

٣-تنقل الاحماض الدهنيه من قمع الفصل الى ورقة ترشيح ويستقبل رشيح الاحماض الدهنيه فى كأس سعة ٥٠ سم وبعد تمام الترشيح تنقل الى فرن كهربائى للتجفيف من آثار الرطوبه وبعد ذلك تكون العينه جاهزة للعمل .

٤- نزن من الاحماض الناتجة من ٢ : ٣ جم ثم تذاب فى ٥٠سم كحـــــول أيثايل متعادل وتوضع على السخان حتى تمام الذوبان ثم تعاير بمحلــول بو أ يد ٠,١ عيارى حتى ظهور لون وردى فى وجود دليل الفينولفثالين

$$\text{طريقة الحساب} = \frac{\text{س} \times \text{ع} \times ٥٦,١}{\text{و}}$$

حيث أن س = عدد سم بو أ يد المستخدم فى المعايرة

ع = عيارية محلول بو أ يد

و = وزن العينه (عينة الاحماض)

ويستفاد من تقدير الرقم الحمضي في الصابون في الحصول على رقم الاستر بعد طرح الرقم الحمضي من رقم التصبن .

١٦- تقدير الجليسرين

يتم تقطيع الصابون إلى قطع على هيئة قشور رقيقة ثم أوزن وزنة بحيـث لا يقل المأخوذ في معايرة العينة عن ٨٠% من المأخوذ في البلانك ويتم الوزن على الأساس التالي :

١- ا-إذا كانت النسبة١ ــ ٢% يكون وزن العينة ١ جم .

ب-إذا كانت النسبة $\frac{١}{٤}$ ــ ١ % يكون وزن العينة ٢ جم .

جـــ ــ إذا كانت النسبة أقل من $\frac{١}{٤}$ % يكون وزن العينة ٥ جم .

بعد عملية الوزن يكون ذلك في كأس سعة ٢٥٠ سم ثم أضف ٥٠ سم مــــاء مقطر ساخن وأذب العينة .

٢- أضف ٢ نقطة من دليل ميثيل أورانج ثم حمض بحامض كبريتيك ١: ٤ مع التقليب أثناء الاضافة ثم أضف ٥ سم زيادة من الحامض وغطي الكـــأس بزجاجة ساعة وسخن على حمام مائي إلى تمام روقان الأحماض الدهنية .

٣-رشح خلال ورقة ترشيح مبللة بالماء في دورق مخروطي بغطاء ســـــعة ٥٠٠ سم .

٤-اغسل ورقة الترشيح ثلاث مرات بماء مقطر ساخن مستخدما في كل مرة ١٠ سم بحيث لا يزيد الحجم النهائي عن ١٠٠ سم واتركه إلـــى أن يـــبرد لدرجة حرارة الغرفة

٥ـــأضف من ١ ـــ ٢ نقطة من دليل ميثيل أورانـــــج وإذا كـــان المحلـــول حامضي عادلة بمحلول ص أ يد ٥٠% إلى أن يكون قلوى ضعيف.

٦- أضف ٥٠ سم من محلول حامض بـــيرايوديك باســـتخدام ماصـــة أو سحاحة وغطي الدورق بالغطاء وفي نفس الوقت اعمل بلانك على ١٠٠ سم ماء مقطر ثم ضع العينة والبلانك في الظلام لمدة نصف ساعة .

٧-بعد انتهاء الوقت أضف ١٠ سم من محلول يود يد البوتاسيوم١٠ % ثـــم اتبعهم بـــ ١١٠ سم ماء مقطر مستخدما جزء من هذا الماء في غسيل الغطاء وجدران الدورق وذلك في كل من العينة والبلانك ويجب أن تبـــدأ المعـــايرة خلال فترة قصيرة لا تزيد عن ١٥ دقيقة من وقت إضافة المـــاء ويســـتخدم ١سم من النشا تركيز ١% كدليل ـــ المعايرة بمحلول ثيوكبريتات الصوديـــوم ١,. ع حتى اختفاء اللون الأزرق الذي يظهر بعد إضافة محلول النشا .

طريقة الحساب = $\frac{(\text{ب} - \text{ع}) \times \text{س} \times ٠,٠٢٣٠٢ \times ١٠٠}{\text{و}}$

حيث أن ب = عدد سم محلول ثيوكبريتات الصوديوم المستخدم فى معايرة البلانك .

ع = عدد سم محلول ثيوكبريتات الصوديوم المستخدم فى معايرة العينه .

س = عيارية محلول ثيوكبريتات الصوديوم .

و = وزن عينة الصابون .

<u>ملاحظات :-</u>

١-إضافة ٥ سم من بتروليم إثير يساعد على روقان الأحماض الدهنية ودقة التحليل .

٢-إذا أخذت العينة أقل من ٨٠% مما أخذه البلانك في عملية المعايرة تعاد التجربة مرة أخرى باستخدام وزنة أقل من الصابون .

٣-ارتفاع درجة الحرارة أثناء عملية فصل الأحماض الدهنية يعرض العينة للفقد وخطأ في تقدير نسبة الجليسرين ..

١٧- الكشف عن وجود منظفات صناعية

يتم هذا الاختبارعن طريق التخلص من الصابون الصوديومي أو البوتاسي أولا ثم الكشف عن وجود منظف صناعي ثانيا عن طريق الرج ..

طريقة الاختبار :

١- يذاب حوالي ٥ ــ ١٠ جرام من العينة في حوالي ١٥٠ سم ماء مقطر ساخن .

٢-يضاف ٣٥ سم من محلول ١٥% من خلات الرصاص أو نترات الماغنسيوم .

٣-يقلب المحلول جيدا ويرشح خلال ورقة ترشيح مبللة بالماء المقطر ..

٤-يؤخذ من الرشيح ٧٥ سم وتوضع في مخبار مدرج ذو غطاء محكم لا تقل سعته عن ربع لتر ثم يرج بشدة لمدة بسيطة تقل عن نصف دقيقة .

إذا تكونت رغوة لمدة دقيقة على الأقل وحجمها لا يقل عن ١٢ سم يدل ذلك على وجود منظف صناعي .

١٨- قياس لون الصابون

يعتبر هذا المقياس دليل على كفاءة عملية التبييض التي تجري على الشحوم والزيوت التي تدخل في عملية التصبين .

١- إذا كانت نسبة الأحماض الدهنية ٨٠% أو أكثر يذاب ١١,٥ جم صابون في ١٠٠ سم من محلول مكون من (٥٠ سم كحول ايثايل + ٥٠ سم ماء مقطر) . وإذا قلت الأحماض الدهنية عن ذلك تحسب الوزنة كنسبة متناسبة مع الوزن الأول

٢-تملأ الخلية بـــــ ٧٥ سم من المحلول السابق ويقاس اللــــون بخليــة مقاسها ٤/١ ٥ بوصة بواسطة جهاز ليفوبوند .

وصول اللون الأحمر إلى واحد فأقل دليل على كفاءة التبييض .

اختبار يبين الفرق في تغير الرائحة واللون في حبيبات أو عقد الصابون عند تعرضها لحرارة مرتفعة كعامل مسرع .

١-اطحن حوالي ٢٠ جم من عقد الصابون في هون ..

٢-ضع الكمية السابقة في زجاجة سعة ١٠٠ ـــ ٢٠٠ سم ذات غطاء بسن.

٣-أعد عينة مشابهة كمرجع .

٤-اربط جيداً وضع العينات في فرن تسخين على درجة حـــرارة ٩٥ م لمدة ١٦ ساعة .

٥-قارن اللون بعينة البلانك ..

٦-قارن الرائحة بعينة البلانك .

اختبار عقد الصابون بجهاز اللون

أ- أذب ١٠ جم من مسحوق الصابون في ٢٠ سم^3 ايثانول ٩٦% + ٨٠ سم ماء مقطر .

ب- سخن المحلول على لوح ساخن ولا تغلي وفي حالة حدوث عكارة رشح العينة

ج ـــ سخن خلية الليفوبوند لدرجة ٥٠ ـــ ٧٠ م(مقاس الخلية ٤/١ ٥ بوصـــة) ثم عبأ الخلية بالمحلول الساخن والرائق في نفس الوقت وقس قيمـــة اللـــون الأحمر والأصفر ثم كرر نفس العمل مع العينة المرجـــع وقـــارن عينـــات كيرفيلد في جهاز الليفيبوند تعطي ٣, أحمر ، ١,٢ أصفـــر بينمـــا عقـــد الصابون الخاصة بصابون F a يجب ألا تتجاوز ٠,٥ ـــ أحمر،٢ أصفر

بعض الاختبارات الخاصة التي تجرى على الصابون

١- اختبار التشقق

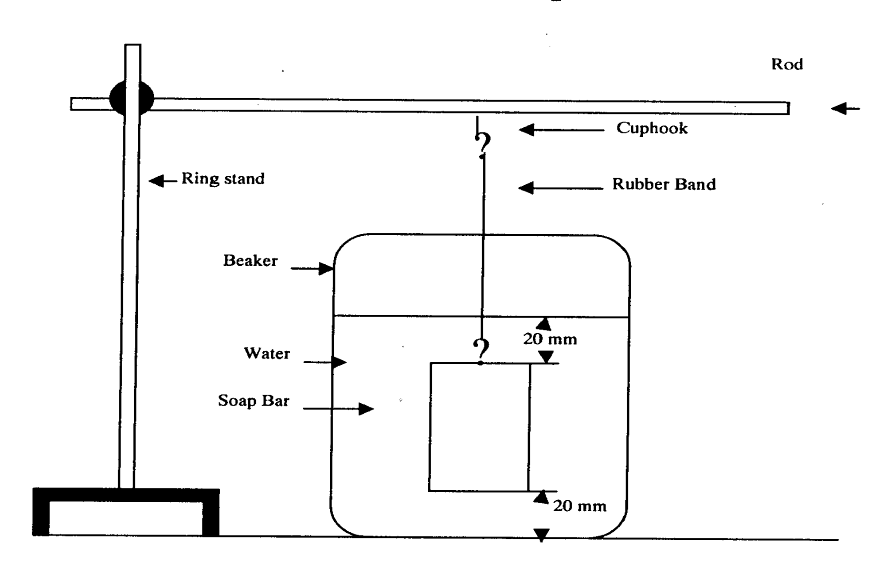
طريقة اجراؤه :

١-تبرد عينة الصابون في الثلاجة لمدة ساعة .

٢-تقطع الصابونة قطاع طولى بعرض الصابونة بحيث يكون القطع أملس

٣-توضع الصابونة بعد قطعها في وعـــاء أبعـــاده ٣٠ × ٣٠ × ٥ ســم وتغطى بالماء المقطر لمدة نصف ساعة في الثلاجة على درجة ٢١ م .

Water ABsorption



٤- يرفع الطبق ويصفى من الماء ويوضع فى الثلاجة بعد تجفيف الصابون مـــن أسفل بورقه ترشيح ثم تترك فى الثلاجة لمدة ١٦ ساعة على درجة ٢١ م .

٥- تدهن الصابونه بالكربون ثم يغسل لازالة أثاره من على السطح حيث تشاهد الشقوق على سطح الصابونه وفى الجوانب بلون الكربون وعن طريق الاستعانه بنماذج تعطى الصابونه درجات تدل على الجودة أو الردائة .

٢- إختبار الملمس

وفيها توضع الصابونه فى الماء بالكامل ثم تدلك لفترة بسيطة بواسطة أصابع اليد لملاحظة وجود خشونه فى ملمس الصابون حيث يمكن عن طريق الاحساس بالملمس عد البروزات الخشنه وإعطائها درجات .

٣- اختبار الامتصاص

ويكون ذلك بوزن الصابونه قبل التجربة وبعد التبريد إذا كانت من على خط الانتاج ثم وضعها فى كأس سعته لتر ومملوء بـ ٨٠٠ سم ماء مقطر ثم تغمر فيها الصابونه حيث تدلى بواسطة خيط يتصل بالصابونه عن طريق خطاف معلوم الوزن ويستمر ذلك لمدة ساعتين على درجة حرارة٢١ــ٢٣ م ثم ترفع الصابونه من الماء وتصفى لمدة دقيقة ثم توزن ويحسب الفرق بين وزن الصابونه قبل التجربه وتنسب لوزن الصابونه قبل بداية الاختبار ثم تحسب كنسبه مئويه .

$$\text{الحساب} = \frac{\text{ع} - \text{ب} \times ١٠٠}{\text{و}}$$

حيث أن ع = وزن الصابونه ومقدار تشربها بالماء بعد التجربه .

ب = وزن الصابونه قبل التجربه .

و = وزن الصابونه قبل التجربه بدون غلاف .

٤- معامل I N S

من غير المشكوك فيه أن تطبيق قاعدة I N S من أهم العوامل التي تساعد على اختبار نوع الدهون والزيوت ونسبها حتى يمكن الحصول على صابون صلب .

ومعامل INS هو رقم تصبن الدهن ــ الرقم اليودى .

وقد علمنا فى هذا الباب أوالباب الاول كيف يمكن إجراء التقديرين السابقين الرقم اليودى ورقم التصبن .

وكلما كبر هذا المعامل يتحول الزيت من سائل الى صلب ونتج صابون صلب الا أن خاصية التنظيف وكمية الرغوه تقل كذلك تقل سرعة ذوبان الصابون والى هنا نكتفى بهذه النبذه المختصرة لمعامل INS

أ)تقدير حمض البوريك فى صابون ٣ % لحامض البوريك

١- اذب ٥ جم من الصابون بدقة فى خليط من ٢٥ سم ماء مقطر + ٢٥سم^{٣} جلسرين

٢- عادل الخليط بهيدروكسيد صوديوم مستخدما الفينولفثالين كدليل .

الحساب كل ١ سم ^{٣} من هيدروكسيد صوديوم ٠,١ عيارى = ٠,٠٦١٨٤جم من البوريك .

ب) تقدير حامض السالسيلك فى صابون ٢ % للحمض

أذب ٥ جم من الصابون فى ٢٥ سم كحول دافىء عادل بمحلول ٠،١ عيارى هيدروكسيد صوديوم مستعملا أحمر الفينول كدليل ويسبق المعايرة إضافة ١٠ سم ماء مقطر .

كل ١ سم ^{٣} من محلول هيدروكسيد صوديوم ٠,١ عيارى = ٠,٠١٣٨ جم من السالسيلك

ج) تقدير حامض الكاربوليك فى صابون حمض الكاربوليك ٢ %
(صابون الفينيك) .

١- أذب ٥ جم من الصابون فى ٥٠ سم ماء ثم خفف الى ٥٠٠ سم^{٣} باستخدام ناقل المياة

٢- انقل ٢٥ سم من هذا المحلول الى دورق مخروطى مغطى سعة ٥٠٠ سم^{٣} اضف بسرعه٥٠ سم من برومين ٠,١ عيارى + ٥ سم من حامض يد كل وبسرعة غطى الزجاجة واترك لمدة ٢٠ دقيقة فى الظلام مع الهز على فترات نضيف بسرعة ٥ سم ^{٣} من محلول ١ : ٥ يوديد بوتاسيوم وماء وقلب جيدا.

٣- عاير بمحلول ثيوسلفات ٠,١ عيارى حتى يظهر لون أصفر شاحب ثم أضف قطرات قليله من محلول النشا للاختبار و ١٠ سم من معامل الكلوروفورم ثم أكمل المعايرة مع التقليب الشديد .

٤- اعمل بلانك فى نفس الوقت ويكون الفرق بين القراءتين يمثل الكميه المطلوبه من البروم المكافئة للفينول (حمض الكاربوليك)

كل ١ سم من البروم $\frac{١}{١٠}$ عيارى تكافىء ٠,٠٠١٥٦٩ جم من الفينول

$$\text{نسبة الكاربوليك فى الصابون} = \frac{\text{عدد سم}^{٣}\ \text{من البروم}\ \frac{١}{١٠}\ \text{عيارى} \times ٠,٠٠١٥٦٩ \times ١٠٠}{\text{الوزنة}}$$

د ـ تقدير الكبريت في صابون كبريت ١٠ %

١- اوزن ١ جرام من صابون الكبريت بدقة في دورق مخروطي ثم أضف ٢ جم من كبريتيت الصوديوم + ٥٠ سم من المياه + ١ جرام من البرافين الناعم ثم اغلي تحت مكثف عاكس حتى ذوبان الصابون برد ثم رشح اغسل البرافين مرتين أو ثلاثة بماء دافئ ثم برد كل مرة قبل الترشيح

٢- اضف ١٠ سم من معامل الفورمالدهيد وأتبعهم بـــ ١٠ سم من حـــامض الخليك ٢٠ % ثم خفف إلى ١٥٠ سم٣ بالمياة وعاير مع محلول يود $\frac{١}{١٠}$ عيارى مستخدما النشا كدليل كل ١ سم من محلول اليـــود $\frac{١}{١٠}$ عيـــارى = ٠,٠٠٣٢٠٧ جم من الكبريت = نسبة الكبريت فى الصابون .

مواصفات الجودة الواجب توافرها فى المنتج النهائى للصابون

نوع الصابون / المواصفة	صابون غسيل رقم ١	صابون غسيل رقم ٢	مسحوق الصابون
١- الوصف	القطع متجانسة خالية من الرائحة الغير مقبولة ويمكن تعطيره	القطع متجانسة خالي من الرائحة الغير مقبولة	المسحوق يكون خاليا من المنظفات الصناعية العضوية والرائحة الغير مقبولة ويجوز عطره
٢- المواد الدهنية الكلية	لا تقل عن ٦٢ % ± ٢ %	لا تقل عن ٥٠%±٢%	لا يقل عن ٤٠%±٢%
٣- الرطوبة	لا تزيد عن ٣٠%	لا تزيد عن ٣٦ %	لا تزيد عن ١٥ %
٤- المواد الغير قابلة للتصبن	لا تزيد عن ٠,٣ %	لا تزيد عن ٠,٣ %	
٥- مواد غير ذائبه فى الماء	لا تزيد عن ١%	لا تزيد عن ١%	لا تزيد عن ٣%
٦- موادغير ذائبه فى الكحول	لا تزيد عن ٢ %	لا تزيد عن ١٠%	لا تزيد عن ٣٠%
٧- القلويه الحرة غير المتحدة	لا تزيد عن ٠,٣% على هيئة اكسيد صوديوم	لا تزيد عن ٠,٣ %على هيئة اكسيد صوديوم	لا تزيد عن ٠,٢% على هيئة اكسيد صوديوم
التغليف	يجوز تغليف النوع المعطر ويوضح نوع الصابون و اسم الشركة المنتجة أو علامتها المميزة على قطع الصابون وعلى الغلاف الخارجي أو العبوات كذلك يوضح الوزن على الغلاف الخارجي	يعبأ في كراتين أو عبوات مناسبة ويوضح الوزن على قطع الصابون	يعبأ في أكياس أو عبوات مناسبة وتوضح البيانات من اسم المنتج ونوع الصابون على العبوات .

تابع مواصفات الجودة الواجب توافرها في المنتج النهائي للصابون

نوع الصابون المواصفة	صابون الزينة (التواليت)	صابون الزينة عالي الدهن	الصابون السائل
١- الوصف	الصابون قطعة متجانسة ومتماسكة خالية من الرائحة الغير مقبولة ويكون ناعم الملمس ويكون معطر ورغوته وفيرة	مثل صابون الزينة (التواليت) وليس له تأثير ضار على الجلد أو العين	يكون محلول رائق في الجو العادي خالي من الرائحة الغير مقبولة ويجوز تعطيره وتلوينه
٢- المواد الدهنية الكلية	لا تقل عن ٧٨% ± ٢ %	لا تقل عن ٧٩ % ±٢%	لا تقل عن ١٥%
٣-الرطوبة	لا تزيد عن ١٢%	لا تزيد عن ١٢ %	لا تزيد عن ٨٠ %
٤- المواد الدهنية الطليقة في (الصابون الحامضي)	لا تزيد عن ٢ % محسوبة كحامض استياريك عند التقدير	من ٣,٥ – ٩,٥ % محسوبة كحامض استياريك عند التقدير	
٥- المواد الغير ذائبة في الماء	لا تزيد عن ١/٢ %	لا تزيد عن ١/٢ %	لا تزيد عن ١/٢ %
٦- المواد الغير ذائبة في الكحول	لا تزيد عن ٢ %	لا تزيد عن ٢ %	لا تزيد عن ٠,٥ %
٧- القلوية الغير متحدة (الحرة) في الصابون القلوي	لا تزيد عن ٠,١ % على هيئة أكسيد صوديوم		لا تزيد عن ٠,١ % على هيئة اكسيد بوتاسيوم
٨- التغليف	يغلف بغلاف مناسب	يوضح نوع الصابون واسم الشركة المنتجة أو العلامة المميزة على قطع الصابون أو الغلاف أو العبوات ويوضح الوزن على الغلاف بغلاف واحد على الأقل .	يعبأ في عبوات مناسبة غير منفذة يوضح عليها نوع الصابون واسم الشركة أو العلامة المميزة والوزن

تابع مواصفات الجودة الواجب توافرها في المنتج النهائي للصابون

نوع الصابون / المواصفة	الصابون الرخو	صابون الكربوليك (الفينيك)	صابون المطبخ
١- الوصف	هو لامي مرن خالي من الرائحة الغير مقبولة ومتجانس القوام	خالي من الرائحة الغير مقبولة ويجوز تعطيره	القطع متجانسة ومتماسكة خالية من الرائحة الغير مقبولة
٢- المواد الدهنية الكلية	لا تقل عن ٣٨ % ± ٢ %	لا تقل عن ٦٢ % ±٢%	لا تقل عن ٥٥ %
٣- الرطوبة	لا تزيد عن ٥٥ %	لا تزيد عن ٣٠ %	لا تزيد عن ٣٣ %
٤- المواد الغير ذائبة في الماء	لا تزيد عن ١ %	لا تزيد عن ١ %	لا تزيد عن ٢,٥ %
٥- المواد الغير ذائبة في الكحول	لا تزيد عن ٢ %	لا تزيد عن ٢ %	
٦- القلويات الغير متحدة	لا تزيد عن $\frac{١}{٢}$ % على هيئة أكسيد بوتاسيوم	لا تزيد عن ٣, % على هيئة أكسيد صوديوم	لا تزيد عن ٣, % على هيئة أكسيد صوديوم
٧- التعبئة	يعبأ في صفائح أو براميل لا تتأثر بالصابون ويوضح نوع الصابون واسم المنتج أو العلامة المميزة	يوضح نوع الصابون واسم المنتج أو العلامة المميزة على القطع والعبوات أو الغلاف الخارجي ويوضح الوزن على القطع	يعبأ في عبوات مناسبة يوضح عليها اسم المنتج وعلامته المميزة ونوع المنتج والوزن والسعر
٨- المواد الغير قابلة للتصبن		لا تزيد عن ٣, %	لا تزيد عن ٣, %
٩- المواد الفينولية		من ١ – ٣ %	
١٠- الأحماض الراتنجية			لا تزيد عن ١٠% من اجمالي الأحماض الدهنية الكلية

تابع مواصفات الجودة الواجب توافرها في المنتج النهائي للصابون

نوع الصابون / المواصفة	اصابع وقوالب الحلاقة	صابون التواليت مع الماء العسر
١- الوصف	يكون متجانس ومتماسك ومعطر ناعم الملمس وخالى من الرائحه غير المقبوله	يكون متجانس ومتماسك ومعطر ناعم الملمس وخالى من الرائحه غير المقبولـه وذو رغوة وفيرة مع الماء العسر
٢- المواد الدهنيه الكليه	لا تقل عن ٧٨ % ± ٢%	لا تقل عن ٧٠ %
٣- الرطوبه	لا تزيد عن ١٢ %	لا تزيد عن ٢٠ %
٤- المواد الغير ذائبه فى الماء	لا تزيد عن ١ %	لا تزيد عن نصف %
٥- المواد الغير ذائبة فى الكحول	لا تزيد عن ٢%	لا تزيد عن ٦ %
٦- الحموضه الطليقة	لا تزيد عن ٣% محسوبه كحامض استياريك ويجوز اضافة محسنات للرغوة ومطهرات وجلسرين بعد الرجوع للجهات الصحيه لتحديد نسب هذه المواد	لا تزيد عن نصف %
٧- التغليف	تغلف بورق غير منفذ ويغطى الجزء السفلى بورق من الالمونيوم ولها قاعدة صلبة وتوضع فى كرتون يوضح عليه البيانات ويوضح نوع الصابون واسم المنتج أو العلامه المميزه على الغلاف او العبوات ويوضح الوزن على الغلاف الخارجى	يغلف الصابون بغلاف غير منفذ كذلك غلاف خارجى . ويوضح اسم المنتج والعلامه المميزه ونوع الصابون على الغلاف الخارجى او العبوات
٨- المواد الغير قابلة للتصبن		لا تزيد عن ٠,٣%
٩- القلويه غير متحدة		لا تزيد عن ٠,١ % محسوبه على هيئة اكسيد صوديوم
١٠- الرقم الهيدروجينى		لا تزيد عن ١١ فى محلول ١ % فى الماء المقطر الذى رقمه الهيدروجيني ٧

اختبار طول وثبات عمود الرغوة :

١) يحضر محلول العينه بإذابة ٢٠ جم صابون فى ٨٠٠ سم مـــاء مقطــر ويكمل المحلول الى لتر

٢) يتم عمل ماء عسر صناعى مضاعف التركيز (كلوريد ماغنسيوم ٦,٥جـم +١,٥ جم كلوريد كالسيوم + ٤جم كبريتات صوديـــوم +١٠ جـــم كلوريـــد صوديوم) يضاف كلوريد الكالسيوم الى ٤٠ سم ماء ثم تضاف باقى المـــواد وتخفف الى نصف لتر

٣) يؤخذ ٢٥ سم من ماء العسر الصناعى +٢٥ سم مــــن محلـــول العينـــه المحضر فى مخبار مدرج بغطاء ٢٥٠ سم وتضبط الحــــرارة علــــى ٢٥ م ويرج المخبار لمدة نصف دقيقة وتؤخذ القراءة حجـــم الرغـــوة الصــــافى = الحجم الكلى – حجم السائل



الباب الثالث

تحاليل الجلسرين

الباب الثالث

تحاليل الجلسرين

كيفية الحصول على مياه الجلسرين من عملية تصبين الزيوت والدهون أو من عملية التشقق في وحدة تشقق الزيوت للحصول على شقي الجلسريدات (الأحماض الدهنية والجلسرين)

أولاً : ننوه أننا تكلمنا عن كيفية الحصول على مياه الجلسرين من وحدة تشقق الأحماض الدهنية والتي سيأتي ذكرها فيما بعد

ثانياً : الحصول على مياه الجلسرين من عملية التصبين للزيوت والشحوم :

توضع خلطة المواد الدهنية في الحلة بحالة سائلة بكمية معلومة إما على دفعة واحدة أو على دفعات وفي الوقت نفسه يبدأ بتسخين الحلة بما فيها من المواد الدهنية بالبخار الغير مباشر وعندما ترتفع درجة حرارة المواد الدهنية في الحلة إلي ٧٠ ــ ٨٠ ° م يضاف تدريجياً (ربع) كمية محلول الصودا الكاوية اللازمة لكمية الدهن بالدرجة التي تتطلبها نوع الخلطة إذ أن بعض الدهون لا تتصبن إلا في محلول خفيف كدرجة ١٥ بومية والبعض في درجة ٢٠ ° بومية وأخرى في درجة ٢٥ ° بومية وهكذا والشائع لمعظم الشحوم تركيز ٣٧ ــ ٤٠ بومية وبعض الصناع يفضلون وضع كمية الدهن كلها دفعة واحدة والبعض يفضل إضافتها على دفعات وعلى كل حال فلا ضرر مطلقا من الابتداء في العمل عند وجود كمية كافية من الدهن في الحلة تسمح بابتداء العملية بعد مدة قصيرة من إضافة الصودا يتكون مستحلب فيصبن محتوى الحلة على شكل سائل لبني فإذا ما وصلت الحلة لهذه المرحلة فإن هذا

يدل على ابتداء التفاعل بين الدهن والصودا أو بعبارة أخرى ابتداء عملية التصبن وإذا كان بالحلة صابون على أي شكل فهذا يسهل ويسرع في تكوين المستحلب لأن هذا الصابون يذوب فيه الدهن أيضاً بالتدريج ويندمج معه وبذلك يتعرض لمحلول الصودا بسهولة فيتصبن الدهن بسرعة وإذا كانت المواد الدهنية (الخلطة) تحتوي على كمية من الأحماض الدهنية المطلقة أو المضافة فهذه الأحماض تتحد بمجرد وجودها مع محلول الصودا ويتكون المستحلب فالغراء بخلاف الدهن المتعادل الذي يحتاج أولا إلى عملية التشقق (فصل الجلسرين) ثم الاتحاد بالصودا والغلي المتواصل يفتح الدهن الموجود على سطح الحلة ويتكون منه حبيبات صغيرة تكون قابلة لمقابلة القلوي والتعرض له بسهولة فيحصل تكوين المستحلب بأسرع مما لو كان الغلي هادئا وبعض الصناع يرون أن شدة الغلي يمكن أن تسبب عدم التفاعل لأن أجزاء الصودا والدهن تتحرك بسرعة وبشدة فلا تسنح الفرصة للمساس بعضها ببعض وبذلك يتأخر التفاعل كما يجوز أن شدة الغلي تسبب فصل ما أتحد أو عزل في المستحلب بعد أن يكون قد تكون ومن الواجب أن نقول أن لكل حالة ما يبررها وهي تتوقف لحد كبير على قوة نظر الصانع وتكييفه للموقف من حيث نوع الدهن وقوة محلول الصودا ودرجة التسخين . وعامة يضاف محلول الصودا الكاوية عند الابتداء في العملية بكميات قليلة وعلى دفعات ولا تضاف كمية أخرى من محلول الصودا حتى يتم التحقق من أن الكمية التي سبقتها قد اتحدت مع الزيت وتحولت إلى مستحلب ثم إلى غراء بالتالى لأن الصابون لا يذوب في محلول الصودا .الكاوية بأكثر مما يحتاج أو بعبارة أخرى أن

الصابون يذوب في كمية معلومة من الصودا الكاوية فإذا زادت عن هذا الحد سواء كان في الكمية أو في درجة التركيز انفصل أو انعزل عن المحلول ويلتف هذا الصابون المعزول الحبيبات حول الزيت الذي لم يتصبن بعد ويعوقه من الاتصال والاختلاط بمحلول الصودا ويبقى غير متصبناً ويتسبب عن ذلك تعطيل تكوين الغراء واصلاح هذه الحالة اضافة كمية من الملح تدريجياً بالرش فهذا الماء سيذيب الصابون الملتف حول الصابون المتحبب أولاً ثم يخفف تركيز محلول الصودا الموجود بالحلة فيذوب فيه الصابون وبذلك يعود الاتحاد ثانية وقد يحدث أن يكون التفاعل بطيئاً في أول العملية أو اثنائها وتتكون كمية زائدة من الصودا الكاوية لا تلبث أن تبدأ بالتفاعل بغتة ويتكون الصابون بسرعة فتحدث حرارة داخلية (ذاتية) نتيجة هذا التفاعل السريع وهذا يسبب تجمع البخار على شكل فقاقيع وسط أكوام الصابون وهذه الفقاقيع الصغيرة لا يمكنها أن تنفذ وسط الصابون الكثيف فتسبب انتفاخ هذه الأكوام وتفور ويرتفع كل ما في الحلة وربما أدى الفوران أن لم يعالج في الحال إلى خروج الصابون من الحلة وينسكب على الأرض ويتسبب عنه خسارة مادية ويتم التغلب على ذلك بايقاف البخار وعدم اضافة صودا ثم تهوية سطح الحلة برش ماء بارد عليه وتمويجه بالكوريك . ويجب أن يكون الصابون (الغراء) محتوياً على ٤, : ٦, % صودا كاوية لمدة ساعة على الأقل دون أن تتغير نسبته ولا يجب أن تزيد كمية الصودا المطلقة عن هذه النسبة في الغراء والا فإنها تسبب صعوبات عند التمليح فإذا ما وصلت العملية إلى هذا الحد تؤخذ عينة من الغراء (الصابون) المخفف في وعاء صغير ثم يضاف إليه كمية

من الملح فينعزل الصابون عن الماء والجلسرين ويختبر هذا السائل فإذا كانت قلويته متعادلة تضاف كمية قليلة من الصودا وتغلى لمدة نصـــف ساعة ثم يجرى الاختبار مرة ثانية فإذا كانت قلويه يستمر فـــي الغلـــي ثانية ثم يختبر فإذا بقيت القلوية كما هي يكون هذا دليلاً علـــى أن كـــل الدهن الموجود فى الحلة قد تصبن ثم يعقب هذه العملية عملية التمليح او عزل الماء والصودا والجلسرين عن هذا الغراء حيث يتم بعـــد عمليـــة العزل سحب المحلول السفلى المحتوى على مياة الجلسرين الى وحـدات الجلسرين لانتاج الجلسرين الخام .

أولاً :- تحاليل مياة الجلسرين الناتجة من تصبن الزيوت والشحوم .

هناك عدة تحاليل تجرى على مياة الجلسرين المعدة لانتاج الجلســـــرين الخام للوقوف على مواصفات هذه المياه من حيـــث نســـبة الجلســـرين والقلوية والملح والاحماض الدهنية لامكان حســـاب معـــدل الجلســـرين الناتج وحساب معدل استهلاك حامض الايدروكلوريك والكبريتيك وبقدر انخفاض نسبة القلوية والاحماض الدهنية تنخفض معدلات الاســـتهلاك من الحامض . كذلك تتحسن مواصفات الجلسرين الناتج طالما انخفـض محتوى هذه المياة من الصابون الذى يتحول الى احماض دهنيـــة بعـــد المعادلة بإضافة الحامض المعدنى ايدروكلوريك أو كبريتيك.

كما ان انخفاض نسبة الملح فى المياة المسلمة من شأنه ان يسرع فـــى عملية التبخير وبتركيز مرتفع لنسبة الجلسرين الناتج بالاضافة لتوفـــير مجهود العاملين بوحدات تبخير الجلسرين من حيث قلة عدد صنـــــاديق الملح التى تترسب نتيجة عملية التبخير وقلة الفاقد من الجلســـرين فـــى

الملح الامر الذى يعود فى النهاية لصالح إرتفاع معدلات الانتاج نتيجة لقلة الفاقد .

ومن التحاليل التى سنتعرض لها فى مياة الجلسرين الاتى:-

١- تقدير نسبة الجلسرين فى المياة .
٢- تقدير القلوية الكلية كأكسيد صوديوم.
٣- تقدير نسبة كلوريد الصوديوم .
٤- تقدير نسبة الاحماض الدهنية

١-تقدير نسبة الجلسرين فى مياة الجلسرين

باستخدام محلول صوديوم ميتابيرايوديت

١-قلب العينة جيداً ثم اوزن فى كأس سعة ٥٠ سم معلوم الوزن ١٠ جم بالضبط من العينة ثم انقل محتويات الكأس الى دورق معيارى سعة ١٠٠ سم واغسل الكأس بالماء المقطر وانقل ناتج الغسيل الى الدورق المعيارى ثم اكمل الدورق للعلامة بالماء المقطر ثم غطى الدورق بغطائة ورج جيداً حتى تمتزج محتوياتة .

٢-رشح محتويات الدورق المعيارى خلال ورقة ترشيح مبللة بالماء واستقبل الرشيح داخل كاس نظيف وجاف ثم اشطف الكاس بأول كمية تسقط فية بعد الترشيح واستبعدها ثم استمر فى الترشيح وخذ بواسطة ماصة مدرجة ١٠ سم من الرشيح بعد غسيل الماصة بكمية من المرشح

٣- انقل محتويات الماصة (١٠سم) الى دورق مخروطى سعة ٣٠٠ أو ٥٠٠ سم ذو غطاء مصنفر ثم أضف ١٠٠ سم ماء مقطر وجهز دورق آخر يستخدم كبلانك يوضع به ١٠٠ سم ماء مقطر ثم يضاف

لكل دورق على حدة ٧ نقط من دليل فينول رد حيث يتحول اللون فـــى الدورق المحتوى على العينة إلى احمر إذا كانت العينة قلويه .

٤-اضف محلول حامض الايدروكلوريك او الكبريتيك المخفـــف الـــى الدورق المحتوى على العينة حتى يتحول اللون إلي أصفر ثـــم أضـــف محلول ص أ يد باحتراس حتى يتغير اللون الى احمر مره أخرى بنقطة واحدة ويعامل الدورق المحتوى على البلانك بإضافة محلول ص أ يـــد حتـــى يتحول الى لون احمر ثابت بنقطة واحدة أيضاً .

٥-أضف ٥٠ سم من محلول صوديوم ميتابيرايوديت تركـــيزة (٦ %) لكل من العينة والبلانك وقلب ثم ضع العينة والبلانك فى الظلام لمـــدة نصف ساعة .

٦- أخرج العينه وأضف لها ١٠ سم من محلول ايثلين جليكول بنســـبة ١:١ وقلب ثم اضف للبلانك أيضا ١٠ سم من نفس المحلول ثم ضـــع العينة والبلانك فى الظلام مرة أخرى لمدة ٢٠ دقيقة .

٧-اخرج العينة وأضف لها ١١٠ سم ماء مقطر يستخدم جـــزء منـــها لغسيل الغطاء وجدران الدورق ثم عاير العينة باستخدام محلول ص أ يد ٠,١ عيارى ودون القراءة عندما يتحول اللون الى أحمر ثابت كـــرر العملية مع البلانك بعد إضافة ١١٠ سم ماء مقطروعايربمحلول ص أيد ١,عيارى حتى يتحول اللون إلى احمر ثابت ودون القراءة ثم احســـب نسبة الجلسرين .

نسبة الجلسرين = (ع - ب × ٩٢,٠٩ × ١٠٠ × ١٠٠ × ن) / (١٠٠٠ × ١٠ × و)

حيث أ ن ع = عدد سم محلول ص أ يد المستخدم فى معايرة العينة

ب = عدد سم محلول ص أ يد المستخدم فى البلانك

ن = عيارية محلول ص أ يد

و = وزن العينة .

تقدير نسبة الجلسرين باستخدام بيكرومات البوتاسيوم(بو٢ كر٢ أ٧)

١- يتم مزج العينة جيداً ثم يوزن منها ١٠ جم بالضبط فى كأس ثم ينقل محتوياتة الى دروق معيارى سعته ٢٥٠ سم ويغسل الكأس عدة مرات بالماء المقطر وينقل ناتج الغسيل الى الدورق المعيارى ويضاف ١٠ سم من محلول خلات الرصاص ١٠ % ويكمل بالماء المقطر حتى العلامةثم يقفل بالغطاء ويرج جيداً حتى تمتزج محتويات الدورق .

٢- يرشح المحلول خلال ورقة ترشيح مبلله بالماء ويستقبل الرشيح فى كأس سعة ٥٠ سم ويغسل الكأس بأول كمية مرشحة تسقط به ثم يؤخذ ٢٥ سم من المحلول المرشح باستخدام ماصة بعد غسيلها بالمحلول ثم تنقل محتويات الماصة الى دورق مخروطى سعة ٥٠٠ سم يحتوى على ٥٠ سم^3 ماء مقطر+ ٣٠ سم من محلول حامض الكبريتيك ١ :. ١ ثم يضاف ١٥ سم من محلول بيكرومات البوتاسيوم ($k_2 cr_2 o_7$) وبعد ذلك توضع على حمام مائى يغلى لمدة ساعتين ثم تبرد العينه وتعاير باستخدام محلول حديدو كبريتات الامونيوم حيث يستخدم خلال المعايرة قصاصات من ورق الترشيح مبللة بدليل فرى سيانيد البوتاسيوم ويكون ذلك بغمس ورقه الترشيح من-جزئها السفلى فى العينه لارتفاع ١سم

ثم يوضع عليها باستخدام ساق زجاجى دليل فرى ســـيانيد البوتاســيوم نقطة التعادل هى ظهور لون ازرق بروسيا على هيئة خط يفصل بيـــن العينة والدليل على ورقة الترشيح ثم تؤخذ قراءة الســـحاحة وتحســـب النسبة .

الحساب = ١٥ ــ (و × ف) .

حيث أن و = عدد سم محلول حديدو كبريتات الأمونيوم المستخدم فـــي المعايرة .

ف = رقم ثابت ناتج من معايرة ١٠ سم بيكرومات البوتاســيوم ÷ مـــا يعادلها من سنتيمترات حديدو وكبريتات الأمونيوم .

ملاحظات :

١- عند وضع العينة في الدورق المحتوي على ٣٠ سم حامض مخفف + ٥٠ سم ماء يجب أن يظهر راسب أبيض على الفور دليل على زيادة خلات الرصاص . وإذا لم يظهر الراسب تعاد التجربة بأخذ وزنة جديدة وتزداد فيها كمية خلات الرصاص . حيث يؤخذ ٢٠ سم بدل ١٠ ســـم من محلول خلات الرصاص .

٢-لتوضيح كيفية الحصول على المعامل (ف) تؤخذ ١٠ ســـم مـــن محلول بيكرومات البوتاسيوم وتوضع في كأس سعة ٢٥٠ سم ويضـــاف إليها ٩٠ سم ماء مقطر ثم تعاير بمحلول حديدو كبريتـــات الأمونيـــوم ويستخدم للوصول إلى نقطة النهاية دليل فري سيانيد البوتاسيوم بتركـيز

٠,١% وقصاصات ورق الترشيح حيث تؤخذ القراءة عند ظهور (خط أزرق بروسيا) بين المنطقة الفاصلة بين بقعة المحلول والدليل المضاف للورقة باستخدام ساق زجاجي ولنفرض أن ١٠ سم من بيكرومات البوتاسيوم تعادلت مع ٢٥ سم من حديدو كبريتات الأمونيوم فيكون قيمة (ف) أو المعامل = ١٠ ÷ ٢٥ = ٠,٤ أي أن قيمة (ف) = ٠,٤ بمعنى أن كل١ سم من محلول حديد وكبريتات الأمونيوم تكافئ أو تتعادل مع ٠,٤ سم من محلول بيكرومات البوتاسيوم .

القلوية الكلية وكيفة تقديرها

سبق أن ذكرنا بأن المحلول السفلى الذى يتم سحبه لوحدات تبخير الجليسرين تحتوى بالاضافة لمياه الجليسرين على القلوى الزائد الذى يتم عزله بعد عملية التمليح وكذلك كلوريد الصوديوم وبعض من آثار صابون معلقة فى المحلول .

وكذلك الشوائب التي كانت عالقة بالمواد الدهنية التي تم تصبنها هذا القلوي الزائد يتم معادلته في حلل التعادل الخشبية بوحدات التبخير حيث يتم تقدير القلوية الكلية كأكسيد صوديوم لمعرفة كمية الحامض المعدني سواء كان حامض أيدروكلوريك أو كبريتيك اللازمة لمعادلة هذا القلوي وحتى رقم Ph ٣,٥ ـــ٤ وبعد الوصول إلى هذا الرقم يتم إضافة سلفات الألمونيوم (الشبة) لتحويل الصابون الذائب في المياه إلى صابون ألمونيوم يترسب في قاع الحلل فضلاً على أن عملية التعادل ينتج عنها أيضاً تكسير جزيئات الصابون الذائبة وتحويلها إلى أحماض دهنية

تتجمع على سطح الحلل الخشبية يتم كشطها بعد ذلك حيث يصل رقـــم Ph بعد إضافة الشبة إلى ٣ نظراً لأن محلول الشبة في الماء حـــامض حسب المعادلة الآتية :

لو$_٢$ (كب أ $_٤$) $_٣$ + ٦ يد $_٢$ أ = ٢ لو (أ يد) $_٣$ + ٣ يد $_٢$ كب أ $_٤$.

وهيدروكسيد الألمونيوم راسب جيلاتيني وينتج من تميـــؤ كبريتـــات الألمونيوم أو تفاعل الشبة مع الماء حسب المعادلة السابقة ويستخدم فـــي تنقية المياه من الشوائب المذابة والعالقة فيها إذا تمتص هـــذه الشـــوائب على سطحها وتأخذها معها إلـــى قـــاع حلـــل المعالجـــة أو المعادلـــة المصنوعة من الخشب ما سبق يعتبر بداية لمعالجـــة الميـــاه الخاصـــة بالجليسرين قبل عملية الترشيح والمعالجة القلوية أما كيفية تقدير القلوية فسوف نوضحها كما يلى :

٢- تقدير القلوية الكلية كأكسيد صوديوم .

الطريقة :

١- تمزج العينة جيدا ثم يوزن منـــها ١ جـــم بـــالضبط داخـــل دورق مخروطي سعة ٢٥٠ سم معلوم الوزن .

٢- تغسل جدران الدورق بحوالي ٥٠ سم ماء مقطر ثم تضاف ٢ نقطة من دليل ميثيل أورانج .

٣- تعاير العينة باستخدام حامض يد كـــل أو كـــبريتيك ١ وعيـــاري ويستمر في المعايرة حتى ظهور لون بصلي (تغير اللون من الأصفـــر للأحمر) ثم تدون القراءة وتحسب القلوية الكلية كأكسيد صوديوم =

$$\frac{ع \times ن \times ٣١ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times و}$$

حيث أن ع = عدد سم الحامض المستخدم في معايرة العينة .

ن = عيارية محلول يد كل .

و = وزن العينة

ملاحظات :

١- قد يستدعي الأمر ترشيح العينة إذا كانت نسبة الصــــابون بالميــاه مرتفعة .

٢-يجب أن تكون المياه متعادلة حتى لا تكون حامضية فتؤثــــر علـــى التقدير

كلوريد الصوديوم وكيفية تقديره

المياه التي يتم سحبها من المصابن إلى وحدات تبخير الجلسرين تحتوي على نسبة من كلوريد الصوديوم الذائب والمتخلف عن عملية العزل في قيزانات التصبن وهذه النسبة تصل عادة إلى حوالي ٧ % ويتوقف على نسبتها عدد صناديق الملح التي تنتج عنـــد عمليـــة التبخـــير وتركـــيز الجلسرين فعندما تقل هذه النسبة يكون ذلك أحســـن حيـــث يقـــل فـــاقد الجلسرين في الملح الناتج ويؤثر على ذلك أيضاً كفاءة عملية تجفيـــف الملح فكلما تمت عملية التجفيف بكفاءة قل تَشرب الملـــح للجليســـرين وبالتالي يقل الفاقد ويقدر كلوريد الصوديوم كما يلي :

٣- تقدير نسبة كلوريد الصوديوم

الطريقة :

١- بعد خلط العينة جيداً يوزن كأس فارغ سعة ١٠٠ سم ثم يوزن به ٢ جم بالضبط من العينة ويضاف إليها ٢٥ سم^{3} ماء مقطر وتسخن علـــى سخان كهربائي وتضاف إلى العينة ٢ ــ ٣ نقطة من دليل ميثيل أورانج حتى ظهور لون أحمر وتترك العينة لتنفصل طبقة الأحماض الدهنية إذا كان بالعينة صابون .

٢- ترشيح العينة داخل دورق مخروطي سعة ٢٥٠ سم^{3} باستخدام قمع مخروطي وورقة ترشيح مبللة بالماء ويغسل الكأس وورقة الترشيح عدة مرات باستخدام ١٠ سم^{3} ماء مقطر في كل مرة ويستقبل ناتج الغسيل بعد ترشيحه داخل الدورق المخروطي .

٣- تعاير العينة باستخدام محلول ص أ يد مخفف حتى يكون الوسط حمض خفيف ويعرف ذلك بتحويل لون العينة إلى لون أصفر بعد إضافة محلول ص أ يد وعند هذا الحد تضاف نقطة من حامض النيتريك المخفف حتى يتغير اللون إلى أحمر خفيف أو بصلي عند هذا الوضع يضاف دليل كرومات البوتاسيوم (١ سم لكل ٥٠ سم^{3} من المحلول الموجود بالدورق) .

٤- تعاير العينة باستخدام محلول نترات الفضة ٠,١ عياري حتى يتغير اللون من الأصفر إلى الأحمر الطوبي عند هذا تدون القراءة ويجرى بلانك على كمية مياه مقطرة تعادل الكمية المستخدمة في العينة .

$$\text{الحساب} = \frac{(\text{ع} - \text{ب}) \times \text{ن} \times ٥٨,٥ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times \text{و}}$$

حيث أن ع = عدد سم نترات الفضة المستخدم في معايرة العينة .

ب= عدد سم نترات الفضة المستخدمة في معايرة البلانك .

ن = عيارية محلول نترات الفضة .

و = وزن العينة .

الأحماض الدهنية المتخلفة من معاملة المياه وكيفية تقديرها في مياه الجليسرين كصابون ذائب

أثناء عملية المعادلة الحامضية للمياه يحدث تكسير للصابون الذائب عند إضافة الحامض المعدني وتتكون أحماض دهنية تصعد إلى سطح حلـــل التعادل وهذه الأحماض إذا لم يتم كشطها والتخلص منها بكفــــاءة فـــإن المتبقي مع المياه يتم تركيزه مغ الجليسرين الخــــام ممـــا يزيـــد مـــن الأحماض الدهنية ويؤثر ذلك على نقاوة الجلسرين المنتج حيـــث تزيـــد نسبة المواد العضوية التي تعتبر من أهم المواصفات الناتجة بعد درجـــة التركيز التي يتم الحصول عليها بعد التبخير وتؤثر فيمــــا بعـــد علـــى مواصفات الجليسرين المقطر وكمية الناتج منه حيث يزيد الفاقد ويجرى تقدير الأحماض الدهنية كما هو في الاختبار التالي :

٤- تقدير نسبة الأحماض الدهنية

الطريقة :

١- تؤخذ وزنة من العينة المخلوطة جيداً تعادل ١٠ جم بالضبط داخـــل كأس معلوم الوزن سعة ٢٥٠ سم ثم يضاف إليها ٥٠ سم مـــاء مقطـــر ونسخن على سخان حتى تمام روقان المحلول ثم يضاف ٢- ٣ نقطـــة من دليل الميثيل أورانح و ٢٥ سم من حامض الكبريتيك ١ : ٤ ويستمر في التسخين حتى انفصال الأحماض الدهنية .

٢- تنقل العينة لقمع فصل سعته ٢٥٠ سم يحتوي على ٢٥ ســـم مـــن البتروليم أثير وتترك للراحة بعد الرج ثم تفصل طبقة الميـــاه وتكـــرر عملية الغسيل مرة أخرى وتفصل طبقة المياه بعد الراحة .

ينقل محتويات القمع من المذيب المحتوي على الأحماض الدهنية إلـــى دورق مخروطي بسعة ٢٥٠ سم معلوم الوزن ويبخر المذيب على حمام

مائي ويوضع الدورق في فرن كهربائي لمدة ربع ساعة علـــى درجــة ١٠٥ م ثم يوضع في مجفف ليبرد ثم يوزن .

الحساب = (ع ــ ب × ١٠٠) / و

حيث ان ع = وزن الدورق المخروطى ومحتوياتـــه مـــن الأحمـــاض الدهنية بعد التجفيف .

ب = وزن الدورق المخروطى فارغ

و= وزن العينة .

ثانياً : تحاليل الجلسرين الخام

١ -تقدير النسبه المئوية للجلسرين بطريقة الصوديوم ميتابير أيودات

طريقة التقدير :-

١- تمزج العينه جيداً ثم يوزن فى كأس سعة ٥٠ سم معلوم الوزن ١٠ جم من الجلسرين ثم تذاب فى ١٠ سم ماء مقطـــر وتنقـــل الـــى دورق معيارى سعة ٥٠٠ سم ويغسل الكأس عدة مرات بالماء المقطر وينقـــل محتوياته بالكامل الى الدورق المعيارى ثم يكمل بالماء المقطـــر حتـــى العلامة ويغطى الدورق ويرج جيداً بمحتوياته حتى تمام الذوبان .

٢- يجهز عدد ٢ دورق مخروطى بغطاء مصنفر سعة الـــدورق ٥٠٠ سم وينقل للدورق الاول ٢٥ سم من محلول الجلسرين الموجود بالدورق المعيارى باستخدام ماصة سعة ٢٥ سم ويغسل جدران الدورق بـــ ٥٠ سم ماء مقطر ثم يضاف ٧-١٠ نقط من دليل فينول رد ويعاير بمحلول حامض كبريتيك ٠,١ عيارى حتى يتحول اللون الى اصفر ثم يضـــاف نقطة واحدة أو أكثر من محلول ص أ يد ٠,٠٥ عيارى حتى يتحول لون المحلول بالدورق من اصفر الى أحمر ثابت بنقطة واحدة أما الـــدورق

الثانى فيستعمل كبلانك حيث يضاف له ٥٠ سم ماء مقطـــر و ٧ـــ١٠ نقطه من دليل فينول رد وتضاف نقطة مـــن حـــامض كـــبريتيك ٠,١ عيارى ونقطة او أكثر من محلول ص أ يد ٠,٠٥ عيارى حتى يتحـــول لون المحلول إلى احمر ثابت بنقطه واحدة .

٣- باستخدام ماصة سعة ٥٠ سم يؤخذ ٥٠ سم من محلول بـــيرأيودات الصوديوم وتوضع فى الدورق المحتوى على العينه ويغطـــى الـــدورق ويرج برفق وتكرر العملية مع الدورق المستخدم كبلانك حيث يضـــاف له ٥٠ سم من محلول بيرايودات الصوديوم ثم يوضع الدورق المحتـوى على العينه والبلانك فى الظلام لمدة نصف ساعة.

٤- يخرج الدورق المحتوى على العينة ويضاف له ١٠ سم من محلـول إيثلين جليكول ١ : ١ ويرج الدورق بهدوء ويعاد لمكانـــة ثـــم يخـــرج دورق البلانك ويضاف له ١٠ سم أيضا من محلول إيثلين جليكول ويعاد لمكانة أيضا حيث يترك كلاهما فى الظلام لمدة ٢٠ دقيقة .

٥- بعد انتهاء فترة الـــ ٢٠ دقيقة يخرج الدورق المحتوى على العينـــه ويضاف له ١٥٠ سم ماء مقطر ثم يعاير بمحلـــول ص أ يـــد ٠,١٢٥ عيارى حتى ظهور لون أحمر وتدون قراءة السحاحة . ثم يخرج دورق البلانك ويضاف له ١٥٠ سم ماء مقطر حيث يستخدم جزء مـــن هـــذا الماء لغسيل جدران الدورق والغطاء ويحدث هذا أيضا فى دورق العينة عند إضافة الماء له . ثم تعاير محتويات دورق البلانك حتى ظهور لون أحمر وتدون قراءة السحاحة .

$$\text{طريقة الحساب} = \frac{(\text{س} - \text{س}_1) \times \text{ع} \times \text{٩٢,٠٩} \times \text{١٠٠} \times \text{٥٠٠}}{\text{١٠٠٠} \times \text{و} \times \text{٢٥}}$$

حيث ان س = عدد سم محلول ص أ يد المستخدم فـــى معـــايرة العينة

س ١ = عدد سم محلول ص أ يد المستخدم فى معايرة البلانك

ع = عيارية محلول ص.ا يد المستخدم فى المعايره .

و = وزن العينة

ملحوظه

يحضر محلول الصوديوم ميتابير ايودات بإذابة ٦٠ جم من الملـــح فـــى ٥٠٠ سم^{٣} ماء مقطر وبعد تمام الذوبان ويكون ذلك فى دورق معيـــارى سعة واحد لتر يضاف للمحلول ١٢٠ سم^{٣} حامض كبريتيك ٠,١ عيارى ثم يكمل الدورق بالماء المقطر حتى العلامة ويرج جيدا ثـــم يســـتخدم المحلول بعد ذلك فى العمل حيث يحفظ فى زجاجات بنية اللـــون وفـــى الظلام .

تقدير النسبة المئوية للجلسرين بطريقة بيكرومات البوتاسيوم ($k_2\ cr_2\ o_7$)

الطريقة :-

١- نزن ٢٠ جم جليسرين وتوضع فى دورق معيارى ٢٥٠ سم^{٣} وتكمل للعلامة بالماء المقطر وترج جيدا .

٢- نأخذ ٢٥ سم^{٣} بماصة وتنقل لدورق معيارى سعة ١٠٠ ســـم^{٣} ثـــم تضاف إليهم كربونات الفضة تحضر كما يلي :

(٠,٧ جم كبريتات فضة + ١٤٠ ســـم ^{٣} مـــاء مقطـــر + ٤,٩ ســـم^{٣} كربونات صوديوم (١ عياري) تترك هذه الكمية المحضرة حتـــى ترسب كربونات الفضة ويفصل منها الماء بعد ذلك حيث ينقل الراســـب بواسطة قليل من الماء المقطر ثم يرج الدورق لمدة ١٠ دقائق ثم يضاف

١٠ سم^3 خلات رصاص تركيز ١٠ % وترج لمدة ٥ دقائق أخرى ثم يكمل الدورق للعلامة .

٣- يؤخذ ٢٥ سم^3 بعد ترشيح محتويات الدورق خلال ورقة ترشيح مبللة بالماء حيث يستقبل الرشيح في كأس سعة ١٠٠ سم^3 وتنقل الـ ٢٥ سم^3 إلى دورق مخروطي بغطاء سعة ٥٠٠ سم^3 + ١٢ نقطة حامض كبريتيك مخفف ١ : ٤ + ٣,٧٢٧٢ جرام من بيكرومات البوتاسيوم حيث تنقل هذه الوزنة من البيكرومات .

بواسطة ٢٥ سم ماء مقطر + ٥٠ سم حامض كبريتيك ١ : ١ ثم يوضع الدورق بمحتوياته على حمام مائي لمدة ساعتين .

٤- تبرد العينة ويضاف إليها ٦ جرام حديد وكبريتات الأمونيوم وترج حتى تذوب ثم يختبر زيادة هذه المادة بواسطة قصاصة ورق ترشيح مبللة بالكاشف (فري سيانيد البوتاسيوم) فيتكون خط أزرق وإذا لم يتكون يضاف ١ جرام أخرى من حديد وكبريتات الأمونيوم حتى يتكون لون أزرق .

٥- يعاير المحلول مع بيكرومات البوتاسيوم ويختبر كل مرة حتى يختفي اللون الأزرق دليل على تعادل كل الزيادة من حديد وكبريتات الأمونيوم .

طريقة الحساب = (٣,٧٢٧٢) + س × ٠,٠٠٧٤٥٤ = عدد جرامات بيكرومات البوتاسيوم المستخدم س١ × ٠,١٢٤ = عدد جرامات حديد و كبريتات الأمونيوم المضافة .

الفرق بين عدد جرامات البيكرومات وحديد وكبريتات الأمونيوم هي كمية البيكرومات المستخدم في معادلة الجليسرين الموجود بالعينة .

الرقم الناتج من الطرح يضرب × ٢

ثم يضرب الناتج من الضرب السابق × ١٣,٤١٥ حيث أن س = عـــدد سم البيكرومات المستخدم في العينة .

٠٠٧٤٥٤٣, = الكمية المذابة في ١ ســـم مـــن محلـــول بيكرومـــات البوتاسيوم بالجرام .

س١ = عدد جرامات حديد وكبريتات الأمونيوم .

رقم ٢ = هي وزن الجليسرين الموجود فـــي ٢٥ ســم مـــن المحلـــول المأخوذ .

١٢٤, = معامل تحويل حديد وكبريتات الأمونيـــوم إلـــى بيكرومـــات البوتاسيوم .

١٣٤١٥, = وزن الجليسرين الذي يكافئ ١ جرام بيكرومات البوتاسيوم

ملاحظات على طريقة تقدير الجليسرين بالبيكرومات البوتاسيوم

١- زيادة كمية الكربونات عن ٤,٩ سم تؤدي إلى بطئ عملية الترسيب

٢- لايجاد معامل تحويل حديد وكبريتات الأمونيوم إلـــى بيكرومـــات البوتاسيوم يجرى الآتي .

أذب ٣,٧٢٧٢ بيكرومات بوتاسيوم في ٥٠ سم ماء مقطر + ٥٠ ســم حامض كبريتيك ١ : ١ + ٣٠ جم حديد وكبريتات الأمونيوم ثم عـــاير الزيادة من حديد وكبريتات الأمونيوم ببيكرومات البوتاسيوم .

وتحسب كما يلي $\frac{\text{٣,٧٢٧٢} + (\text{٠٠٧٤٥٤,} \times \text{س})}{\text{عدد جرامات حديدوكبريتات الأمونيوم المستخدم}}$

حيث أن س = عدد سم بيكرومات البوتاسيوم المستخدمة في المعايرة .

٣- يمكن تحضير بيكرومات البوتاسيوم المستخدمة في المعايرة عن طريق إذابة ٧,٤٥٤٣ جرام من بيكرومات البوتاسيوم في ١٠٠٠ سم ماء مقطر .

وهناك طريقة أخرى لتقدير الجليسرين عن طريق حامض بيرايوديك إلا أن التحليل باستخدام هذه المادة يحتاج إلى دقة وحرص شديد في التقدير لأن مجال الخطأ فيها يكون كبير بحيث يصل إلى ١ % وقد يزيد .

لذلك سنكتفي بما تم ذكرة وذلك لتوافر الكيماويات السابقة فى التحليل بالطريقتين التى تم ذكرهما فضلا عن أن طريقة التحليل باستخدام البيرايودات الصوديوم هى الشائعة على مستوى معامل شركات الجمهورية.

٢-تقدير النسبة المئوية للرماد

طريقة التقدير :-

١- يتم حرق طبق بلاتين على درجة ٦٥٠ م ثم يوضع فى مجفف ليبرد ويوزن .

٢-بعد وزن الطبق فارغ يوزن به ٢ جم من الجلسرين بالضبط بعد خلط العينه جيدا .

٣-تحرق العينه على لهب أو سخان عادى حتى تمام التخلص من الرطوبه وتحول العينه الى لون اسود متفحم .

٤-ينقل الطبق بمحتوياته من العينه المتفحمة الى فرن احتراق مضبوط على درجة ٦٥٠ — ٧٠٠ م وهذه الدرجة تكافئ وجود منطقة مضيئة وأخرى مظلمة داخل فرن الاحتراق وتترك العينة داخل الفرن لمدة ساعة حيث يتم إخراجها وتبريدها فى مجفف ووزنها .

طريقة الحساب = $\frac{(ع - \bar{ع}) \times ١٠٠}{و}$

حيث أن ع = وزن الطبق فارغ + العينة بعد الاحتراق .

$\bar{ع}$ = وزن الطبق فارغ .

و = وزن العينة .

ملاحظات :

١- تعرض العينة لدرجة حرارة ٦٠٠ ــ ٧٠٠ م دون تفحم يؤدي إلى حدوث غليان وفوران وتفقد العينة .

٢- يستدل على استواء العينة بتحويلها إلى لون أبيض بالكامل .

٣- تقدير النسبة المئوية للقلوية والملح في الرماد الناتج بعد تقديره في الجليسرين .

الطريقة :

تذاب عينة الرماد إذابة تامة في ٢٥ سم ماء مقطر ثم يضاف دليل ميثيل أورانج بمعدل ٢ ــ ٣ نقطة فيتحول اللون إلى أصفر يعاير المذاب بحامض كبريتيك ٠,١ عياري حتى ظهور اللون البرتقالي طريقة حساب القلوية كأكسيد صوديوم

$$= \frac{س \times ن \times ٣١ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times و}$$

حيث أن س = عدد سم محلول حامض الكبريتيك المستخدم في المعايرة .

ن = عيارية محلول حامض الكبريتيك .

و = وزن عينة الجليسرين (٢ جم) .

التقدير السابق لحساب القلوية . أما تقدير الملح (كلوريد صوديوم) فيتم كما يلي على نفس العينة يضاف ١ سم من دليل كرومات

البوتاسيوم طبعا بعد تقدير القلوية ثم تتم المعايرة بمحلول نترات الفضة ١, عياري حتى ظهور اللون الأحمر الطوبي وهذا اللون هو بداية تغير العينة للون الأحمر .

طريقة الحساب = $\frac{\text{س} \times \text{ن} \times ٥٨,٥ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times \text{و}}$

حيث أن س = عدد سم محلول نترات الفضة المستخدم في المعايرة

ن= عيارية محلول نترات الفضة

و = وزن العينة (٢ جم)

٤-تقدير الحموضة والقلوية كأكسيد صوديوم

الطريقة :-

١-نزن ١٠٠ جم من عينة الجلسرين المخلوطة جيدا والمتجانسة وذلك في دورق مخروطي سعة ٥٠٠ سم ثم يضاف ١٥٠ سم ماء مقطر متعادل ثم تعادل الحموضة بواسطة محلول ص أ يد ٠,١ عياري وإذا كان المفروض تقدير القلوية تقدر بنفس الطريقة مع استخدام محلول حامض الايدروكلوريك ٠,١ ويستخدم دليل الفينول فثالين للوصول لنقطه التعادل.

طريقة الحساب بالنسبة للحموضة كأكسيد صوديوم = $\frac{٣١ \times ١٠٠ \times \text{س} \times \text{ن}}{١٠٠٠ \times \text{و}}$

طريقة الحساب بالنسبة للقلوية كاكسيد صوديوم = $\frac{٣١ \times ١٠٠ \times \text{س}_1 \times \text{ن}_1}{١٠٠٠ \times \text{و}}$

حيث أن س = عدد سم محلول ص أ يد المستخدم فى المعايرة

ن = عيارية محلول ص أ يد المستخدم فى المعايرة .

س١ = عدد سم محلول حامض الايدروكلوريك المستخدم فى المعايرة .

ن١ = عيارية محلول حامض الايدروكلوريك المستخدم فى المعايرة .

و = وزن العينة المستخدمة .

٥-الكشف عن وجود السكريات

طريقة التحضير :-

١- نحضر ٢ أنبوبة اختبار طولها ١٥ سم وقطرها ١,٥ سم .

٢- نضع فى كل انبوبة ٤ نقط من الجلسرين بعد خلطة ومزجه جيدا .

٣-نضع فى الانبوبة الأولى ١ سم من الماء المقطر وتستخدم للمقارنة بينها وبين الأنبوبة الثانية التى يضاف لها ١ سم من الكاشف الذى يتكون من الآتي :-

(٤ جم يوريا + ٠,٢ جم من كلوريد القصديروز حيث تذاب بتسخينها مع ١٠ سم من حامض الكبريتيك الذى يحضر بتركيز ٤٠ % بالحجم

٤-بعد تجهيز كل من الأنبوبتين على النظام السابق توضع كلاهما فى حمام مائى يغلى لمدة ربع ساعة حتى ظهور لون أخضر زيتى أو تغير لون أنبوبة العينة التى بها الكاشف عن انبوبة المقارنة يدل على وجود سكريات بالجلسرين بنسبة لا تقل عن ربع % .

٦- تقدير الزرنيخ

الطريقة :-

١- نزن ٥ جم من الجلسرين الخام وتوضع فى زجاجة الجهاز .

٢-نضع ٥٠ سم من الماء المقطر على العينة ومن نفس الماء ٥٠سـم أخرى تستخدم للضابط .

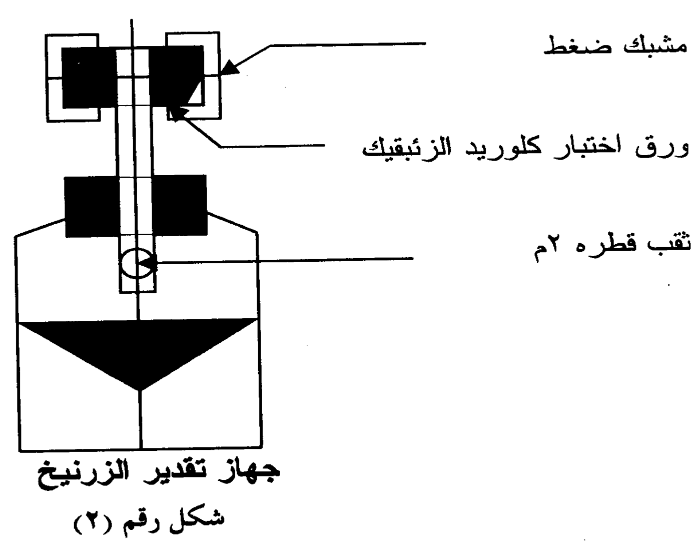
٣-ضع ١ جم من بروميد البوتاسيوم و ١٠ جم من الزنك تضاف هـذه الوزنة للعينة ومثلها تضاف للضابط .

٤-نضع ورقة مشبعة بكلوريد الزئبقيك وذلك بغمسها فية وتجفيفها فـى الظلام على درجة ٦٠ م .

٥- يضاف ١ سم من محلول الزرنيخ للضابط فى هذه الحالـة تكـون النسبة الناتجة ٢ جزء فى المليون .

٦-يضاف ١٠ سم من محلول ١٠% كلوريد القصديروز لكل من العينة والضابط ثم يترك لمدة ٤٠ دقيقة على درجة ٤٠ م .

تتلون الورقة باللون الاصفر دليل على وجود الزرنيخ وتقارن بلـون ورقة البلانك لتقدير الزرنيخ بالجزء فى المليون .



جهاز تقدير الزرنيخ

شكل رقم (٢)

٧- تقدير النسبة المئوية للمواد العضويه غير المتطايرة

من خطوات تقدير المواد العضوية نجد أن هذا التقدير يرتبط مباشـــرة بتقدير نسبة الرماد فى الجلسرين كذلك يرتبط الى حـــد كبـــير بتقديـــر القلوية فى الرماد وحتى لا تدخل هذه المقدمة ضمن الخطـــوات دون أن ندرى فسوف نرتب خطوات هذه التجربة فيما يلى :-

١-بعد معرفة نسبة القلوية فى الجلسرين يتم تخفيض هذه النســـبة إلـــى ٠,٢ % وذلك بإضافة سنتيمترات معينة من حامض يـــد كـــل نصـــف عيارى وذلك بعد أن نزن ١٠ جم بالضبط مـــن الجلســـرين المخلـــوط والممزوج والمتجانس فى كأس سعة ١٠٠ سم ويذاب فى ٢٥ سم مـــاء مقطر ثم يضاف إلية كمية الحامض الناتجة بعد الحساب بحيث لا تزيـــد القلوية بعد التعديل عن ٠,٢ % ولا تقل أيضا عن هذا الرقم ويكون ذلك بالمعادلة الاتية :-

إذا كانت قلوية الجلسرين أكبر من ٠,٢ % تستخدم المعادلة الاتية :-

$$\text{قانون القلوية} = \frac{\text{س} \times \text{ع} \times \text{٣١} \times \text{١٠٠}}{\text{و} \times \text{١٠٠٠}}$$

عدد سم الحامض الواجب إضافتها للوصول الى قلوية ٠,٢ %

$$= \frac{\text{س}_{\text{١}} \times \text{١٠٠٠} \times \text{١٠}}{\text{ع} \times \text{٣١} \times \text{١٠٠}} = \text{سـم}$$

حيث أن س = عدد سم الحامض ٠

ع = عيارية الحامض ٠

$\text{س}_{\text{١}}$ = القلوية الزائدة عن ٠,٢

و = وزن العينة بالجرام ٠

مثال ذلك نفرض ان القلوية الزائدة عن ٠,٢ هى ٠,٣ % فتكون عـــدد سم الحامض اللازم إضافتها الى ١٠ جم جلسرين كما يلى :-

$$\frac{٠,٣ \times ١٠٠ \times ١٠}{٠,٥ \times ٣١ \times ١٠٠}$$ = ١,٩٣ سم هذا فى حالة زيادة القلوية عن ٠,٢ %

أما اذا قلت القلوية عن ٢, % فلابد من تعديل القلوية حتى تصل الـــى ٠,٢ ويكون ذلك بإضافة كربونات صوديوم ١ عيارى .

ويتبع القانون السابق فى تقدير السنتيمترات اللازم إضافتـــها بوصـــول القلوية الى ٠,٢ % مع تغيير عيارية الحامض بعيارية القلوى المستخدم فىالاضافة والقانون فى حالة نقصان القلوية على افتراض ان القلويـــة هى ٠,١٦ % فيكون الفرق فى القلوية للوصـــول إلـــى ٠,٢ % هـــو (٠,٢ـــ٠,١٦) = ٠,٠٤ % وبذلك يكون القانون المستخدم فـــى حالـــة نقصان القلوية للوصول إلى قلوية ٠,٢ %

هو = $$\frac{\text{فرق القلوية أقل من ٢و٠ (٠,٠٤)} \times ١٠٠٠ \times ١٠}{\text{عيارية كربونات الصوديوم} \times ٣١ \times ١٠٠}$$

أما الحالة الثالثة إذا كانت العينة حامضيـــة ففـــى هـــذه الحالـــة تقـــدر الحموضة كما سبق فى تقدير الحموضة فى هذا الجزء وتحسب كميـــة كربونات الصوديوم الواجب إضافتها للوصول إلى قلوية ٠,٢ % .

بالقانون التالى : $$\frac{\text{الحموضة} + ٠,٦٥}{٠,٣١}$$

أما إذا كانت العينه متعادلة لا هى حامضية ولا قلوية فيضاف ٠,٦٥ ســـم من محلول كربونات الصوديوم ١ عيارى للوصول الى قلوية ٠,٢ % .

٢- بعد ذلك يتم نقل الـــ ١٠ جم الذى أضيف لـــهم حـــامض نصـــف عيارى أو قلوى لتعديل القلوية إلى ٠,٢ كما سبق فى جميـــع الحـــالات السابقة حسب حالة الجلسرين . من حيث الحموضة أو القلوية أو وجودة فى حالة متعادلة يتم نقل الـــ ١٠ جرام إلى دورق معيارى ســـعة ١٠٠ سم ويكمل للعلامة بالماء المقطر ثم ترج العينة بالدورق جيدا .

٣- يسحب بالماصة ١٠ سم من المحلول في جفنتين لكل جفنة ١٠ سم من المحلول على أن تكون الجفنة معلومة الوزن .

٤- توضع الجفنتان على حمام مائي حتى جفاف الماء وبقاء الجليسرين ثم توضع بعد ذلك في الفرن العادي على درجة حرارة ١٤٠ م لمدة ربع ساعة ثم ترفع الحرارة إلى ١٥٠ لمدة ربع ساعة أخرى ثم ترفع الحرارة إلى ١٦٠ م ومن حين لآخر تخرج الجفنة وتحرك دائريا لتعريض الجلسرين لأكبر مساحة على سطح الجفنة وتكرر هذه الحركة بالنسبة للجفنة الأخرى . ومن حين لآخر يضاف للعينة بالجفنة قليل من الماء ونفس الحركة تكرر ثم توضع في الفرن والغرض من ذلك تبخير الماء ومعه الجليسرين وتبقى المواد العضوية فقط .

٥- بعد تكرار هذه العملية أكثر من مرة تترك في الفرن لمدة نصف ساعة على درجة ١٦٠ م بعد ذلك تبرد وتوزن وتوضع في الفرن مرة أخرى لمدة ٥ دقائق ثم تخرج ويضاف إليها الماء بنفس الطريقة السابقة عدة مرات مع نفس الحركة إلى أن تثبت الوزنة بعد ثبات الوزن تكون المواد العضوية قد كونت فيلم على جوانب الجفنة ويطلق عليها اصطلاح (استوت) .

طريقة الحساب = وزن الجفنة بالمواد العضوية ــ وزنها فارغ = الرقم الناتج × ١٠٠ ــ الرماد .

تابع تقدير المواد العضوية

ملاحظات :

١- قد تجرى عملية تقدير للجليسرين للمواد العضوية المتبقية عند درجة حرارة ١٦٠ م باذابتها في الماء المقطر وتقدر بالطريقة العادية عن طريق مادة الصوديوم ميتابير ايودات وتقسم النسبة ÷ ١ .

٢- إذا قلت القلوية عن ٢, % فإن ذلك يسبب تطاير الأحماض الدهنية المتطايرة ذات الوزن الجزئي الصغير فتقل نسبة المواد العضوية عن الواقع وهذا هو السبب في إضافة كربونات صوديوم لرفع القلوية إلى ٢,% .

٣-إذا زادت القلوية عن ٢,% تحدث عملية بلمرة للجليسرين مع المواد العضوية فلا يحدث تبخير للجليسرين فتؤدي إلى زيادة المواد العضوية عن الواقع . وهذا هو السبب في إضافة حامض نصف عيارى للجليسرين للوصول إلى قلوية ٢, % وعدم زيادتها .

((الجليسرين المقطر))

قبل الحديث عن تحاليل الجليسرين المقطر نبدأ بنبذة عن عملية التقطير نعلم وتمام العلم لمن علم الانسان ما لم يعلم بأن عملية التقطير تجرى على الجليسرين الخام والذي يتكون من (جليسرين خام تركيز ٧٥/٨٥% + كلوريد صوديوم + ماء + أحماض دهنية + شوائب أخرى) ولإجراء عملية التقطير على الجليسرين الخام يتم سحب كمية معلومة في تنك خاص ثم يضاف إلى هذه الكمية محلول صودا بنسبة تركيز ٤٠ ـــ ٥٠ % وذلك للتخلص من الأحماض مع التقليب ثم تغذية جهاز التقطير بالجليسرين وتجهيزه في السخان الأولى للتخلص من

الماء حيث تصل درجة الحـــرارة بــه إلـــى ١٠٥ـــ ١١٠ م ويــنزل الجليسرين الخالي تقريبا من المياه إلى برج التقطير الذي يعمل تحـــت تفريغ هواء كامل لا يزيد الضغط الجوي عن ٥ مم زئبق ورفع درجـــة الحرارة بطريقة غير مباشرة عن طريق مواسير البخار المارة خـــلال الجليسرين لرفع درجة الحرارة إلى ما بيـــن ١٥٠ـــ ١٧٠ م فيتبخـــر الجليسرين ويتم اعتراض البخار بمكثفات خاصة ذات دورة تبريد مغلقة يتكثف عليها الجليسرول ويتم تجميعه في صناديق خاصة بذلك للحصول على الجليسرين النقي وتجميع الجليسرين بعد ذلك في تنك خاص حتـــى امتلاؤه ويتم نقله إلى تنك الفحم وحساب كمية الفحم المنشط المطلوبة له بدون زيادة أو نقص وتكون في العادة ١,٥ـــ ٢ ك للطن مـــع إضافـــة تراب تبييض بمعدل نصف كجم للطن أيضا ويقلب لمدة نصف ســـاعة وذلك للتخلص من الرائحة الغير مرغوبة وتحسين درجة اللون . ثم يتـم الترشيح على فلتر خاص للتخلص من الفحم وتـــراب التبييـــض فيتـــم الحصول على الجليسرين النقي ويكون بعد ذلك معد للتعبئة في عبـــوات خاصة بعد إجراء الاختبارات التأكيدية لمطابقتـــه علـــى المواصفـــات الخاصة بالجليسرين المقطر وتوجيهه للغرض المطلوب له حيـــث يتـــم تصنيفه إلى الجليسرين الطبي والصناعي والحربـــي والجليســـرين المقطر عامة شرابي القوام خاليا من الشوائب الظاهرة ويمتزج بالمـــاء بأي نسبة ولا يذوب في الاثير والكلوروفورم . وتتم تعبئته في عبـــوات خاصة مع مراعاة أن تكون جميع العبوات نظيفة تماما وخالية من آثـــار الروائح وتكون البراميل معزولة بطبقة مـــن الورنيـــش أو مجلفنـــة أو براميل بلاستك .

ثالثا : التحاليل التي تجرى على الجليسرين المقطر

١-تقدير النسبة المئوية للجلسرول فى الجلسرين المقطر باستخدام محلول الصوديوم ميتابيرأيودات .

طريقة التقدير :-

لا تختلف هذه الطريقة فى التقدير عن الجلسرين الخام سوى فى الوزنة المأخوذة حيث يتم خلط الجلسرين ومزجة جيدا ثم تؤخذ وزنة فى كأس معلوم الوزنة سعة ٥٠ سم^{3} ومقدار الوزنة ٨ جم بالضبط تنقل الى دورق معيارى سعة ٥٠٠ سم^{3} ويغسل الكأس المحتوى على العينة بالماء المقطر عدة مرا ت وينقل ناتج الغسيل الى الدورق المعيارى حتى تمام التأكد من غسيل كل محتويات الكأس ونقل كل ما به من جلسرين الى الدورق المعيارى ثم يكمل الدورق بالماء المقطر حتى العلامة ويغطى الدورق بغطائه ويرج محتوياته جيدا ثم يؤخذ من المحلول ٢٥ سم^{3} بماصة تنقل الى دورق مخروطى سعة ٥٠٠ سم^{3} بغطاء وتكمل نفس الخطوات كما فى الجلسرين الخام .

٢-تقدير الكثافة

خطوات التقدير :-

١-تبرد العينه حتى درجة حرارة ٢٠ م ثم توضع فى مخبار مدرج مع ملاحظة عدم وجود فقاعات هواء.

٢-يوضع ميزان الكثافة فى المخبار لمدة ١٥ دقيقة بعيدا عن الجدران وذلك حتى ثبات التدريج ثم تقرأ درجة الحرارة .

٣-فى حالة زيادة درجة الحرارة عن ٢٠ م أو نقصانها عن ٢٠ م يتم ضرب فرق درجة الحرارة × (٠,٠٠٠٦٤) ثم يضاف الناتج على قراءة

الايدرومتر فى حالة زيادة درجة الحرارة ويطرح فى حالة نقصان الحـــرارة عن ٢٠ م .

٤- بعد الحصول على الوزن النوعى يمكن استخراج ما يقابلـــها مـــن تركيز % من جداول التركيز بمعلومية الكثافة أو الوزن النوعى .

الوزن النوعى الحقيقى : هى النسبة بين حجم معين من المـــادة عنـــد درجة حرارة معينة وبين نفس الحجم من الماء المقطـــر عنـــد درجـــة حرارة ٤ م ونظرا لصعوبة التقدير على درجة حرارة ٤ م فإنه يتـــم التقدير على درجة حرارة الغرفة ويعرف الناتج فى هذه الحالة بـــالوزن النوعى النسبى أو الكثافة النسبية الظاهرية

الوزن النوعى الظاهرى : هو النسبة بين وزن حجم معين من المـــادة على درجة حرارة معينة الى وزن نفس الحجم من الماء عند نفس درجة الحرارة.

الكثافة عند ٢٠ م	الوزن النوعي عند درجة ٢٠/ ٢٠ م		الجلسرين %	الكثافه عند ٢٠ م	الوزن النوعى عند درجة ٢٠/٢٠ م		الجلسرين %
	الحقيقية	الظاهرية			الحقيقية	الظاهرية	
١,٢٦٠١	١,٢٦٣٣١	١,٢٦٣٦٢	١٠٠	١,١٩٣٩	١،١٩٧٠٠	١,١٩٧٢٠	٧٥
١,٢٥٧٦	١,٢٦٠٧٥	١,٢٦١٠٥	٩٩	١,١٩١٢		١,١٩٤٥٠	٧٤
١,٢٥٥٠	١,٢٥٨١٥	١,٢٥٨٤٥	٩٨	١,١٨٦٦		١,١٩١٧٥	٧٣
١,٢٥٢٤	١,٢٥٥٥٥	١,٢٥٥٨٥	٩٧	١,١٨٥٨		١,١٨٩٠٠	٧٢
١,٢٤٩٨	١,٢٥٣٠٠	١,٢٥٣٣٠	٩٦	١,١٨٣١		١,١٨٦٣٠	٧١
١,٢٤٧٣	١,٢٥٠٤٥	١,٢٥٠٧٥	٩٥	١,١٨٠٣	١،١٨٣٣٠	١,١٨٣٥٥	٧٠
١,٢٤٤٧	١,٢٤٧٨٠	١,٢٤٨١٠	٩٤	١,١٧٧٦		١,١٨٠٨٠	٦٩
١,٢٤٢١	١,٢٤٥١٥	١,٢٤٥٤٥	٩٣	١,١٧٤٨		١,١٧٨٠٥	٦٨
١,٢٣٩٤	١,٢٤٢٥٠	١,٢٤٢٨٠	٩٢	١,١٧٢٠		١,١٧٥٣٠	٦٧
١,٢٣٦٨	١,٢٣٩٨٥	١,٢٤٠٢٠	٩١	١,١٦٩٣		١,١٧٢٥٥	٦٦
١,٢٣٤١	١,٢٣٧٢٥	١,٢٣٧٥٥	٩٠	١,١٦٦٦	١,١٦٩٦٠	١,١٦٩٨٠	٦٥
١،٢٣١٥	١,٢٣٤٦٠	١,٢٣٤٩٠	٨٩	١,١٦٣٨		١,١٦٧٠٥	٦٤
١,٢٢٨٨	١,٢٣١٩٥	١,٢٣٢٢٠	٨٨	١,١٦١٢		١,١٦٤٣٠	٦٣
١,٢٢٦١	١,٢٢٩٣٠	١,٢٢٩٥٥	٨٧	١,١٥٨٣		١,١٦١٥٥	٦٢
١,٢٢٣٥	١,٢٢٦٠٠	١,٢٢٦٩٠	٨٦	١,١٥٥٥		١,١٥٨٧٥	٦١
١,٢٢٠٨	١,٢٢٣٩٥	١,٢٢٤٢٠	٨٥	١,١٥٢٨	١,١٥٨٥	١,١٥٦٠	٦٠
١,٢١٨١	١,٢٢١٣٠	١,٢٢١٥٥	٨٤	١,١٥٠١		١,١٥٣٢٥	٥٩
١,٢١٥٥	١,٢١٨٦٥	١,٢١٨٩٠	٨٣	١,١٤٧٣		١,١٥٠٥٠	٥٨
١,٢١٢٨	١,٢١٥٩٥	١,٢١٦٢٠	٨٢	١,١٤٤٦		١,١٤٧٧٠	٥٧
١.٢٢٠١	١,٢١٣٣٠	١,٢١٣٥٥	٨١	١,١٤١٩		١,١٤٥٠٠	٥٦
١,٢٠٧٥	١,٢١٠٦٥	١,٢١٠٩٠	٨٠	١,١٣٩١	١,١٤٢٠٥	١,١٤٢٢٠	٥٥
١,٢٠٤٧		١,٢٠٨١٥	٧٩	١,١٣٦٤		١,١٣٩٤٥	٥٤
١,٢٠٢١		١,٢٠٥٤٠	٧٨	١,١٣٣٦		١,١٣٦٧٠	٥٣
١,١٩٩٤		١,٢٠٢٧٠	٧٧	١,١٣٠٨		١,١٣٣٩٥	٥٢
١,١٩٦٦		١,١٩٩٩٥	٧٦	١,١٢٨١		١,١٣١٢٠	٥١

٣-تقدير نسبه الرماد المكبرت فى الجلسرين النقى

الطريقة :-

١- يوزن بدقة من ٢٥ ــ ٥٠ جم من العينه فى طبق بلاتينى سبق حرقة وتبريده ووزنة ثم يسخن الطبق تدريجيا وبإحتراس منعا للفوران وذلك على لهب هادئ الحرارة حتى يبدأ الجلسرين فى التبخير عند ذلك تشعل الابخرة المتصاعدة وتترك العينه لتحترق ذاتيا دون استمرارية التسخين بعيدا عن أى تيارات هوائية ويترك الطبق ليبرد .

يبلل المتبقى فى الطبق بــ نصف سم حامض كبريتيك مركز ثم يسخن مرة أخرى على لهب ويوضع فى فرن كهربائى (فرن احتراق) على درجة ٧٥٠ ــ ٨٥٠ م حتى يتم التخلص من الحامض وتحترق أى مواد أخرى بالطبق ثم يخرج الطبق ويبرد ويوزن وتكرر عملية إضافة الحامض والحرق حتى ثبات الوزن مع مراعاة تفادى خاصية امتصاص الرماد للرطوبة بسرعه لتبرد فى مجفف والوزن فى ميزان يحتوي على طبق به مادة كلوريد الكالسيوم أو حامض الكبريتيك لامتصاص الرطوبة .

الحساب $= \frac{\text{ع} - \text{ع}^{-} \times ١٠٠}{\text{و}}$

حيث أن ع = وزن الطبق البلاتيني + الرماد

ع- = وزن الطبق فارغ

و= وزن عينة الجليسرين .

٤-تقدير كلوريد الصوديوم في الجليسرين المقطر .

الطريقة :

١- يؤخذ في كأس سعة ٢٥٠ سم (٥٠ سم ماء مقطر + ١ سم كرومات بوتاسيوم ٥ %) .

٢- تعادل المحتويات بمحلول نترات فضة ١, ـــ عياري حتى ظـــهور لون التعادل (أحمر طوبي) .

يوزن على محتويات الكأس بعد معادلته بنترات الفضة ٦٠ جرام مـــن الجليسرين النقي وتقلب في الماء حيث يتحول اللون إلى أصفر فـــي حالة وجود كلوريد صوديوم حيث تعادل بمحلول نـــترات الفضـــة ١, عياري حتى ظهور لون أحمر طوبي مرة أخرى .

طريقة الحساب = $\frac{ح \times ن \times ٥٨,٥ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times و}$

حيث أن ح = عدد سم محلول نـــترات الفضـــة المســـتخدمة فـــي المعايرة .

ن = عيارية محلول نترات الفضة

و= وزن عينة الجليسرين المقطر

٥- تقدير اللون

يمكن تقدير لون الجليسرين المقطر باستخدام جهاز اللوفيبوند باســـتخدام خلية زجاجية مقاسها ٥ $\frac{١}{٤}$ بوصة مصنوعة من زجاج شـــفاف عديـــم اللون وزجاجها معامل تمدده بسيط . لذلـــك يجـــب أن تكـــون العينـــة حرارتها بين ٤٠ ـــ ٥٠ م ولا تزيد عن ذلك حفاظا عليها .

طريقة التقدير :

تتحصر في ملأ الخلية بالعينة الممزوجة والمتجانسة جيدا ثم توضع فـــي مكانها بالجهاز حيث تحرك شرائح اللون الصفراء والحمراء والزرقـــاء حتى تتطابق ألوان الشرائح مع لون العينة بالخلية عند ذلك تؤخذ القراءة وتدون .

٦-تقدير الزرنيخ

ولا داعي لتكرر التجربة حيث أنها قد ذكرت ضمن هذا الكتاب في تحاليل الجليسرين الخام .

٧- تقدير المواد المختزلة .

طريقة التقدير .

١- نحضر أنبوبتين نسلر يوضع في كل منهما ٥ سم من الجليسوين + ٥ سم من أيدروكسيد الأمونيوم ١ : ١ ثم ترج المحتويات للتجانس وتوضع في حمام مائي على درجة ٦٠ م لمدة ٥ دقائق وباستخدام ماصة ١ سم يضاف على أحد الأنبوبتين نصف سم نترات فضة ٥ % ثم ترج مرة أخرى أما الأنبوبة الثانية فلا يضاف لها نترات فضة حيث أنها تستخدم كبلانك .

٢- ترج الأنبوبتين ثم توضع على حامل خاص في الظلام لمدة ٥ دقائق وترفع الأنبوبتين ثم يقارن اللون في الأنبوبة المضاف لها نترات فضة والأخرى الغير مضاف لها نترات فضة .

٣- إذا تساوى لون كل من الأنبوبتين وتطابقا لونيا تكون النتيجة سالبة لعدم وجود مواد مختزلة (مثل الأكرولين) أما إذا حدث اختلاف في اللون لعدم تطابقهما تكون النتيجة موجبة لحدوث اختزال . فيدل ذلك على وجود مواد مختزلة بالجليسرين .

٨- تقدير النسبة المئوية للأحماض الدهنية والاسترات محسوبة كأكسيد صوديوم (مكافئ التصبن)

طريق التقدير :

١- يحضر محلول أيدروكسيد صوديوم س/٥ عياري ويحضر محلول حامض كبريتيك س/٥ عياري ثم يعمل بلانك بين المحلولين كما يلي :

يؤخذ دورق ٢٥٠ سم ويركب له مكثف هوائي ويحتوي الدورق على ١٤٠ سم^{٣} ماء مقطر + ١٥ سم^{٣} من محلول ص أ يد س/٥ عياري . يوضع الدورق على السخان لمدة ٥ دقائق من بداية الغليان ثم يوضع ١سم فينول فثالين وتعادل باستخدام حامض كبريتيك س/٥ عياري حتى اختفاء اللون نفرض أن

١٥ سم ص أ يد تعادلت مع ١٤,٥ سم^{٣} حامض كبريتيك يكون هذا الرقم بلانك ثابت ولكن من المستحسن عمل بلانك مع كل عينة لتفادي أخطاء تغير عيارية المحاليل المستخدمة في العمل .

٢- بعد تحضير وتجهيز المحاليل يوزن ٥٠ جرام جليسرين مقطر في دورق بفتحة مصنفرة معلوم الوزن + ١٠٠ سم^{٣} ماء مقطر ويوضع ١ سم^{٣} فينولفثالين كدليل +١٥ سم^{٣} محلول ص أ يد س/٥ عيارى ونضع المكثف العاكس على الدورق ثم توضع على السخان لمدة ٥ دقائق من بداية الغليان وفى نفس الوقت يجرى عمل بلانك باستخدام دورق آخر كما هو موضح بالبند رقم ١ ويستمر فى الغليان ٥ دقائق ثم يرفع الدورق المحتوى على العينه والبلانك بعد انتهاء فترة الغليان وتبرد

بالماء من الخارج وبعد ذلك تجرى معايرة كل علـــى حـــدة باســـتخدام محلول حامض الكبريتيك $\frac{س}{ه}$ عيارى حتى أختفاء اللون القرمزى

$$\text{طريقة الحساب} = \frac{(ح - \bar{ح}) \times ع \times ٣١ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times و}$$

حيث أن ح = عدد سم الحامض المستخدم في معايرة البلانك .

$\bar{ح}$ = عدد سم الحامض المستخدم في معايرة العينه.

ع = عيارية محلول حامض الكبريتيك .

و = وزن عينة الجليسرين .

٩- الكشف عن السكريات وقد سبق إجراء هذا التقدير في تحاليل الجليسرين الخام .

١٠- تقدير الكبريتات .

طريقة التقدير :

١- يوزن ١٠ جرام من الجليسرين بالضبط في أنبوبة نسلر ســـعة ٥٠ سم^{٣} ويضاف لها ١ سم^{٣} من محلول حامض الأيدروكلوريـــك ١ : ١ + ٢ سم^{٣} من محلول كلوريد الباريوم ١٠ % ثم يخفف الحجم إلى ٢٥ سم^{٣} بالماء المقطر ويترك لمدة نصف ساعة في حالة وجود كبريتات تتكـون عكارة بيضاء .

٢- يحضر محلول قياسى من كبريتات الصوديـــوم اللامائيـــة بإذابـــة ١,٤٧٩ جم من كبريتات الصوديوم اللامائية في الماء المقطر وتنقــــل إلى دورق معياري سعة لتر ويكمل للعلامة ثم يرج جيـــدا بعـــد قفــل الدورق بغطائه وهذا المحلول يخفف قبل الاستعمال بنســبة ١ : ١٠ أي

عشرة أضعاف بحيث يكون (كل ١ سم^{٣} من المحلول = ١٠٠٠و . جم كبريتات) .

٣- من المحلول السابق أنقل ٥, ، ٧٥, ، ١ ، ٢٥, ١ سم^{٣} على التوالي من المحلول القياسي كل كمية توضع في أنبوبة نسلر تحتوي على ١ سم^{٣} من محلول حامض الأيدروكلوريك المخفف ١ : ١ + ٢ سم^{٣} من محلول كلوريد الباريوم ١٠ % ويخفف الحجم إلى ٢٥ سم^{٣} بالماء المقطر وتترك الأنابيب لمدة نصف ساعة ويختار التركيز الذي يطابق عكارة العينة التي أجريت قبل هذه التخفيفات مباشرة نسبة الكبريتات بالجزء في المليون = $\frac{\text{س} \times ١٠٠}{\text{و}}$

حيث أن س = عدد سم محلول كبريتات الصوديوم القياسي

و = وزن العينة بالجرام .

رقم ١٠٠ = يفسر بأنه أجزاء المليون الموجودة في ١ سم^{٣} محلول الكبريتات القياسي .

١١- الكشف عن وجود النحاس

طريقة التقدير :

نأخذ ١٠ سم^{٣} من الجليسرين الممزوج جيدا في أنبوبة نسلر ثم يضاف إليها ٣٠ سم^{٣} من الماء المقطر + ١ سم^{٣} من حامض الأيدروكلوريك المخفف ١٠ % + ١٠ سم^{٣} من محلول كبريتور الأيدروجين المشبع والمحضر حديثا . يجب أن يظل لون الأنبوبة ثابت بدون تغيير في اللون وإذا حدث تغير في اللون يكون الجليسرين ملوث ويحتوي على نحاس .

مواصفات الجودة الواجب توافرها في الجلسرين الخام والمقطر كمنتج نهائي

نوع الجلسرين / المواصفة	جلسرين خام	جلسرين مقطر طبي	جلسرين مقطر حربي	جلسرين مقطر صناعي
١-النسبة المئوية للجلسرين	لا تقل عن ٨٠ %	لا تقل عن ٩٨ %	لا تقل عن ٩٨,٧ %	لا يقل عن ٩٨ %
٢- النسبة المئوية للرماد	لا يزيد عن ١٠ %	,٠١ %	,٠٢٥ %	,٠١ %
٣- النسبة المئوية للمواد العضوية	لا تزيد عن ٣ %	–	–	–
٤- الزرنيخ	لا يزيد عن ٢٠ جزء / مليون	٢ جزء / مليون	–	–
٥- كشف السكريات	سالب	سالب	سالب	سالب
٦- الوزن النوعي عند ٢٠ م	–	لا تقل عن ١,٢٥٨٤	١,٢٦٠٢	١,٢٥٨٤
٧- الحديد		جزء في المليون	–	–
٨- النحاس		تجتاز الاختبار	–	–
٩- الرصاص		لا يزيد عن ١ جزء / مليون	–	–
١٠- الكلوريدات محسوبة على هيئة كل ٢		لا يزيد عن ١٠ جزء / مليون	آثار	٦٠ جزء / مليون
١١- الكبريتات على هيئة كب أ٤		لا تزيد عن ١٠ جزء / مليون	–	–
١٢- المواد المختزلة		تجتاز الاختبار	تجتاز الاختبار	–
١٣- الحموضة والقلوية على هيئة أكسيد صوديوم		لا شئ	%,٠١	%,٠١
١٤- اللون على جهاز اللوفيبوندبخليه ٢٥, ٥ بوصة		أحمر أزرق أصفر – ,٥ ٥	أحمر أزرق أصفر ١ ,٥ ٧	أحمر أزرق أصفر ١,٢ ,٥ ٥
١٥- النسبة المئوية بالوزن للأحماض الدهنية والاسترات محسوبة على هيئة ص٢ أ		لا تزيد عن ,٠٢٥ %	لا يزيد عن ,٠٢٥ %	لا تزيد عن ,٠٥ %

ملحوظة

١-يستخدم الجليسرين كعائق للتجمد حيث يخلط بالماء فى أجهزة تبريد العربات لتقليل احتمال تحول الماء إلى ثلج عند درجات الحرارة المنخفضة هذا بالإضافة لاستخداماته السابقة .

٢-عند معالجة مياه الجليسرين المستخدمة فى إنتاج الجليسرين أو عند معالجة الجليسرين ببعض المواد الماصة للماء مثل حامض الكبريتيك أوبيكبريتات البوتاسيوم يتكون الألدهايد غير المشبع المسمى (الأكرولين) والذى يعرف برائحته القوية النفاذة .

$$CH_2 = CH.CHo$$

ويكشف عن ذلك بتسخين بضع قطرات من الجليسرين مع نصف جوام من بيكبريتات البوتاسيوم (أو ١سم من حمض الكبريتيك المركز) تلاحظ رائحة الأكرولين القوية النفاذة .



الباب الرابع

وحدات تشقق الأحماض الدهنية

الباب الرابع

وحدات تشقق الأحماض الدهنية

يختص هذا الباب من الكتاب بنبذة عن طريقة عمـــل وحـــدات تشـــقق الأحماض الدهنية والتحاليل التى يتم إجرائها على المنتـــج الـــذى يتـــم الحصول عليه .

١- فطريقة عمل هذه الوحدات تتم على المواد الدهنية المتصبنة وكذلـك الدهون الناتجة من عمليـــات التنظيـــف التـــي تجـــري علـــى الآلات والأرضيات والفلاتر وكذلك كسحات صهاريج الزيوت حيث تؤخذ هـذه المخلفات ويتم تصبينها بوحدات المصابن ثم تنقل لصـــــهاريج خاصـــة بوحدات التشقق الملحقة بشركات الزيوت والصـــــابون وهـــذه المـــواد المتصبنة يتم التعامل معها عن طريق سحبها من هذه التنكات لخـــــلاط خاص يتم فيه دفع حامض كبريتك مركز ٩٨ % حيث يتم مزج وخلـــط الصابون بالحامض المعدني فينفرد الحامض الدهني الذي ينقل إلى تنـــك فصل حيث يتجمع على سطح التنك بينما يكون باقي المحلول في الطبقة السفلى ويتم التخلص منه في تنك النفايات

٢- تنقل المواد الدهنية بعد فصلها إلى تنك الغسيل حيث يتم تعريـــــض هذه الأحماض للغسيل بالماء الساخن للتخلص من بقايا الحامض المعدني المستخدم في الفصل ويتم معادلة رقم الـــ Ph إلى ٢ .

٣- بعد فصل المحلول السفلى قد يتم دفعة مرة أخرى للخلاط لمزجـــــه بالحامض لاستخلاص ما قد يكون بالمياه المفصولة من صابون أو مواد دهنية لتقليل الفاقد في الأحماض الدهنية ثم ينقل ناتج الأحماض إلى تنك الفصل ومنه لتنك الغسيل للاستفادة منه مع الوجبة التـــي يتـــم غســـلها ويعدل رقم PH.

٤- بعد ذلك يتم تخزين الأحماض الدهنية الخام المتحصل عليـــها إلـــى تنك الأحماض الخام حيث يتم سحبها بعد ذلك لتقطيرها بجهاز التقطير .

٥- في حالة استخدام زيوت ودهون خالية من الصابون يتم سحبها من تنك التخزين إلى برج التشقق من أسفله وفي نفس الوقت نغذي البرج بالمياه الغير معدنية والناتجة من وحدة معالجة المياه من الأملاح ولنا مع هذه الوحدة الخاصة بمعالجة المياه وقفة حيث يتم التغذية للبرج بهذه المياه من أعلى البرج بضغط ١,٥ بار وعند ٥٠° م وبقوة توازي ٢ طن / ساعة بواسطة P_5 301 وبداخل البرج يحدث التفاعل بين الزيوت أو الدهون المستخدمه والمياه الغير معدنية الى أن نحصل على الأحماض الدهنية الخام من قمة البرج ونحصل على مياه الجلسرين من قاع البرج .

٦- نأخذ الأحماض الدهنية للتخزين بتنك الأحماض الخام استعداداً لسحبها إلى وحدات التقطير

٧- مياه الجلسرين المتحصل عليها يتم تخزينها فى تنك خاص ثم يتم سحبها بعد ذلك الى وحدة تبخير الجلسرين ويلاحظ أنه يتم إمداد البرج بالبخار من غلاية بخارية تعمل بالسولار حتى تصل درجة حرارته الى ٢٧٥ ° م وهذه الغلاية تغذى بالمياه البلدية " مياه الشرب " ما سبق خاص بعملية الحصول على الاحماض الدهنية الخام سواء من عملية تحميض السوب ستوك بالحامض المعدنى أو من عملية التحلل المائى للزيوت والدهون باستخدام برج التشقق لفصل الاحماض الدهنية والجلسرين .

٨- ثم نأتى فى الخطوة التالية الى عملية تقطير الأحماض الدهنية الخام بوحدة التقطير فيتم تعريض هذه الاحماض لدورة تسخين ومنها الى جهاز التقطير حيث تستمر عملية التقطير وتتبخر الاحماض الدهنية

النقية لتقابل جسم بارد (مكثفات) فتتكثف الاحماض الدهنية ويتم تجميعها فى تنك خاص بالأحماض النقية .

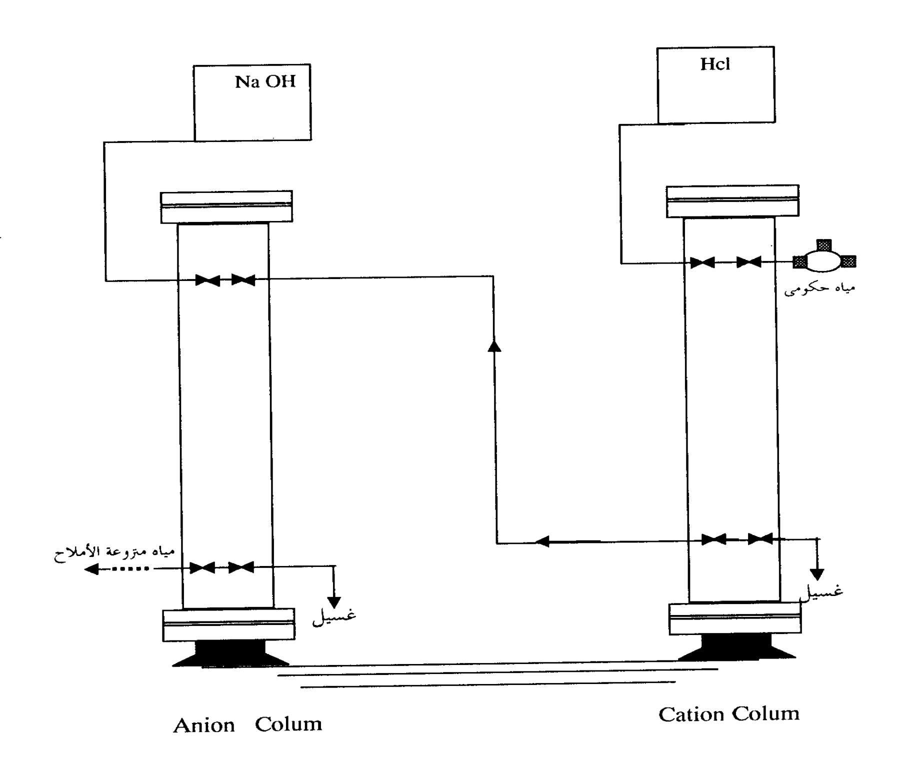
٩- فى حالة ظهور ناتج التقطير بلون غامق يتم إعادة التقطير مرة أخرى ويتم مراجعة درجات الحرارة وعملية التكثيف وغسيل حلة التقطير بعد تصفية المخلفات الموجودة بها والتى قد يكون مستوى المخلفات بها قد وصل لدرجة تؤثر على لون المنتج .

والآن مع وحدة معالجة المياه التى تستخدم فى تغذية البرج حيث يتم فى هذه الوحدة إزالة الأملاح من الماء عن طريق إزالة الشق القاعدى للاملاح الموجودة فى الماء واستبدالها بأيون الهيدروجين "يد+ " وعندئذ يتحول الملح الى الحامض المقابل له ثم يزال الشق الحامضى لهذا الحامض واستبداله بمجموعة الايدروكسيد "أ يد⁻ " التى تتحد مع أيون الهيدروجين مكونة الماء وعلى ذلك يمكن القول بان هذه الوحدة ملحق بها عمودين يحتويان على مواد راتنجية مخلقة.

١-**العمود الاول ويسمى** : بمستبدلات الشق القاعدى وهى مواد راتنجية مخلقة لها القدرة على مسك الشق القاعدى للملح واستبداله بأيون الهيدروجين "يد " .

٢ - **العمود الثانى ويسمى :** بمستبدلات الشق الحامضى وهى ايضاً مواد راتنجية مخلقة لها القدرة على مسك الشق الحامضى وإستبدالة بأيون الايدروكسيد "أ يد ⁻" الذى يتحد مع أيون الهيدروجين فيتكون الماء الذى يستخدم فى تغذية برج التشقق .

ويلاحظ أنه إذا أستخدم ماء البلدية المحتوى على أملاح يحدث تفاعل مع الاحماض الناتجة من تحلل الجلسريدات فى البرج ويتكون صابون هذه الكاتيونات وفى هذا خطورة على البرج الذى يزداد علية ضغط الصابون الناتج من التفاعل ويتم تغذية البرج بكمية مياه معالجة تقدر بـ ٣٦ م^{٣} فى اليوم ثم يجرى تنشيط الأعمدة يوم بعد يوم.



(وحدة نزع الأملاح من المياه سعة ٢٠٠ لتر / س)

وطريقة التنشيط كما يلي :-

١- ينشط العمود المحتوى على الكاتيون بحـــامض ايدروكلوريـك مركز حيث يحتاج العمود الى ٩ كيلوجرام من الحـــامض المركـز حيث ان كل واحد لتر من المواد الراتنجية المخلقة يتم تنشيطه بـ٦٠ جم حامض والحامض تركيزه ٣٠ % كل لــتر حــامض ٣٠ % # ٣٠٠ جم حامض ١٠٠% .

- العمود يحتوى على ١٥٠لتر ريزن فيكون احتياج العمود ٩ كيلو جرام حامض مركز أى ٦٠ جم × ١٥٠ لتر ريزن = ٩٠٠٠ جـم (٩ كجم) هذه الكمية تحول الى حامض تركيزة ٤% .

٢- وبالنسبة للعمود المحتوى على الانيون ينشط بالصودا تركـيز ٤ % حيث يحتوى العمود على ١٥٠ لتر ريزن كل واحد لتر ينشط بـ ٦٠ جم أيدروكسيد صبوديوم اجمالى كمية الصودا ٩ كجم هذه الكميـة تحول الى تركيز ٤% وبعد ذلك نأتى لذكر التحاليل التى تجرى على الخامات المستخدمه فى وحدة التشقق والتحاليل التى تجـرى علـى المنتج منها .

التحاليل التى تجرى على السوب ستوك:-

١- تقدير درجة الرطوبة .
٢- تقدير درجة التتر .
٣- تقدير نسبة الأحماض الدهنية الكلية .
٤- تقدير نسبة الأحماض المؤكسدة .
٥- تقدير نسبة الزيت المتعادل .
٦- تقدير نسبة الحامض المعدني .
٧- تقدير الشوائب الغير قابلة للذوبان .

٨- تقدير نسبة الفوسفاتيز .

٩- رقم الحموضة .

١٠- تقدير نسبة الرماد .

١ - تقدير نسبة الرطوبة . (سبق ذكرها)

٢ - اختبار النتر (سبق ذكرها)

تقدير نسبة الأحماض الدهنية الكلية .

الأجهزة المستعملة :

١- مخبار مدرج ذو غطاء سعة ٥٠٠ سم^٣

٢- دورق مخروطي سعة ٥٠٠ سم^٣

٣- ورق ترشيح .

٤- كأس سعة ٥٠٠ سم^٣

٥- قمع فصل سعة ٥٠٠ سم^٣

٦- دورق سوكسلت سعة ٢٥٠ سم^٣

المحاليل المستخدمة :

١- محلول بوتاسا (٥٠ جم أيدروكسيد بوتاسيوم في لتر كحول إيثايل ٩٥%)

٢-حامض أيدروكلوريك مخفف (١ : ١) .

٣-بترول‍يم أثير ٤٠ ــ ٦٠ .

٤-كاشف ميثيل البرتقالي ١,٠% .

الطريقة :

١- نزن من ٨ ــ ١٠ جم من العينة في دورق مخروطي أو كأس ثم أضف ٥٠ سم بوتاسا كحولية وسخن في وجود مكثف حتى يتم التصبن وتتم هذه العملية في ٣٠ دقيقة .

٢- ارفع المكثف حتى يتبخر الكحول ويسير المحلول غليظ القوام .

٣- أضف ١٠٠ سم٣ من الماء المقطر وسخن حتى ذوبان الصابون وانقل المحلول إلى مخبار مدرج مستعملاً ماء مقطر ساخن بحيث لا يزيد الحجم عن ١٣٠ سم٣ .

٤- أضف ٣ - ٤ نقطة من دليل برتقالي الميثايل ثم عادل بحامض أيدروكلوريك مخفف (١ : ١) حتى يصير اللون أحمر خفيف ثم أضف ١ سم من الحامض ورج المخبار بلطف .

٥- اترك المخبار يبرد إلى ٣٥° م ثم أضف ١٢٥ سم٣ ايثير بترولي غطي المخبار ورج حتى يتم الزوبان واترك المخبار للراحة حتى يتم الفصل .

٦- اسحب الطبقة العلوية إلى قمع فصل ٥٠٠ سم٣ وأضف ٢٥ سم من الأثير البترولي الى المخبار واستخلص الأحماض واسحب طبقة الأثير ثانية إلى قمع الفصل وكرر هذه العملية ٤ مرات على الأقل .

٧- خفف محتويات قمع الفصل إلى ٤٥٠ سم٣ بأثير بترولي ورج جيداً .

٨-رشح الايثير بترولي في دورق سوكسلت سعة ٢٥٠ سم موزون ثم بخر المذيب وأكمل الترشيح واغسل القمع وورقة الترشيح بالمذيب .

٩- بخر ألايثير البترولي على حمام مائي ثم في فرن كهربائي حتى ثبات الوزن ضع الدورق في مجفف ثم أوزن وأعد عملية التجفيف والوزن .

الحساب = $\frac{\text{وزن الأحماض الدهنية الكلية (ق١ — ق) × ١٠٠}}{\text{وزن العينة}}$ = الأحماض الدهنية الكلية% .

ق = وزن الدورق والأحماض .

ق١ = وزن الدورق فارغ .

٤- تقدير نسبة الاحماض المؤكسدة .

١- على الماء المتبقى أجرى التجربة بإذابته فى ٣٠ سم أثـــير إيثيلـــى (وذلك بعد فصل الأحماض الدهنية الكلية بالايثير البترولى) ثم اتـــرك المخبار للراحة حتى يتم الفصل

٢-اسحب طبقة ألا يثير الايثيلى بواسطة سيفون ورشح خــــلال نفــس ورقة الترشيح فى دورق سوكسلت موزون وكرر عملية الغسيل بالايثير ٤ مرات مستعملاً فى كل مرة ٣٠ سم ورج المخبار بشدة لمدة ٣٠ ثانية واسحب الطبقة العلوية .

٣-رشح جميع مرات الاستخلاص (الاثير الإيثيلـــى محتويـــاً علـــى الأحماض المؤكسدة خلال نفس ورقة الترشيح ثم اغسل الورقـــة جيـــداً بالمذيب لإزالة جميع الاحماض المؤكسدة .

٤-بخر على حمام مائى ثم جفف فى فرن عند درجـــــة ١٠٥° م لمـــدة نصف ساعة أوحتى ثبات الوزن .

الحساب الأحماض المؤكسدة = $\frac{\text{وزن الاحماض}}{\text{وزن العينة}} \times ١٠٠$

٥- تقدير نسبة الزيت المتعادل (الحر) فى السوب ستوك .

الاجهزة المستعملة :-

١- مخبار مدرج بغطاء سعة ٢٥٠ سم^{٣} .

٢- قمع فصل سعة ٥٠٠ سم^{٣} .

٣- كأس ٤٠٠ سم^{٣} أودورق سوكسلت ٥٠٠ سم^{٣} .

المحاليل المستعملة :-

١-محلول ايدروكسيد بوتاسيوم ١٤ % بالوزن .

٢- محلول تركيز ٥٠ % كحولى (١٠ جم كحول ٩٥ % + ٩ جم ماء مقطر)

٣-محلول تركيزة ١٠ % كحولى (١٢ جم ماء + ٢ جم كحول ٩٥ %)

الطريقة :-

١-زن ٨-١٠ جم من العينه ثم انقلها الى المخبار المدرج وأضف اليها ١٢٥ سم من الكحول تركيز ٥٠ % ساخن + ٥٠ سم من اثير بترولى ورج جيداً حتى يصير المحلول متجانس .

٢- اترك المخبار يبرد الى درجة ٢٥° م ثم أضف ١٠ سم^3 من محلول البوتاسا الكاويه ورج بلطف حتى يتم الخلط .

٣- أضف الى محتويات المخبار ٢٥ سم ^{3} من الكحول تركيز ٥٠% ورج بلطف حتى يتم الخلط واترك المخبار للراحة حتى يتم الفصل (المدة من ١٠-١٥ دقيقة) .

٤- اسحب طبقة الاثير الى قمع فصل ٥٠٠ سم^3 واغسل محتويات المخبار باستعمال ٥٠ سم^3 من الايثر البترولى واسحب الفضلات الى قمع الفصل وكرر هذه العمليه ٤ مرات اجمع كل هذه الغسلات فى قمع فصل .

٥- اغسل طبقة الاثير الموجودة فى قمع الفصل بمحلول كحول تركيز ١٠ % ورج جيداً ثم اضف دليل فينولفثالين وكرر عملية الغسيل حتى يصبح المحلول المائى السفلى متعادل ثم رشح فى دورق ٥٠٠ سم موزون واغسل ورقة الترشيح جيداً بالاثير البترولى .

٦- بخر الاثير البترولى ثم جفف فى فرن كهربائى عند درجة حرارة ١٠٥° م لمدة ٧٠ دقيقه أو زن الدورق بعد التبريد والتجفيف ثم أعد عملية التجفيف والتبريد والوزن حتى ثبوت الوزن .

$$\text{النسبة المئوية لزيت المتعادل} = \frac{\text{وزن الزيت} \times ١٠٠}{\text{وزن العينه}}$$

٦-تقدير نسبة الحامض المعدنى

تؤخذ وزنة من الأحماض الدهنية الناتجة من التشقق بعد مرحلة غسيلها بحلة الغسيل ثم تذاب هذه الوزنة والتي عادة تكون في حدود نصف جرام ثم تذاب في ١٠٠ سم ماء مقطر ثم ترشح المياه والتي تكون ساخنة وتؤخذ هذه المياه بعد استقبالها في دورق مخروطي ويضاف إليها ٢ نقطة دليل فينولفثالين ثم تعاير بمحلول أيدروكسيد صوديوم ٠,١ عياري حتى ظهور لون وردي .

$$\text{الحساب} = \frac{\text{س} \times \text{ع} \times ٤٩ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times \text{الوزنة}}$$

حيث س = عدد سم محلول أيدروكسيد الصوديوم

ع = عيارية محلول أيدروكسيد الصوديوم

٧- تقدير الشوائب الغير قابلة للذوبان (تستخدم في زيت الرجيع والشحم)

الأجهزة المستعملة :

١- بوتقة جوش مجهزة بطبقة من الاسبستوس المغسول حامضيا سمكه حوالي ٢ مم وطريقة التجهيز كما يلي اغسل الطبقة بالماء والكحول والايثير وجففها حتى ثبات الوزن في حرارة ١٠١ م ± ١ م وبرد في مجفف لدرجة حرارة الغرفة ثم أوزن ودون الوزن .

٢- دورق ترشيح مناسب للجوش (قمع بكاوتش) .

٣- مرشح صوف زجاجي بدون مواد مالئة عضوية يمكن استخدامه مكان الاسبستوس .

المواد المستعملة :

١- أثير بترولي ٤٠ — ٦٠ °م وكيروسين .

الطريقة :

١- استخدم المتبقي من تجربة تقدير الرطوبة والمواد المتطايرة وأضف إليها ٥٠ سم من البتروليم وسخن على حمام مائي حتى الذوبان .

٢-رشح خلال بوتقة جوش باستخدام التفريغ واغسل خمس مرات باستخدام ١٠ سم من الاثير البترولي في كل مرة ويجب أن تتم التصفية قبل إضافة الكمية التالية .

٣- جفف وبرد ثم أوزن ودون الوزن .

الحساب = (الزيادة في وزن البوتقة × ١٠٠) / وزن العينة

٨- تقدير نسبة الفوسفاتيز .

المحاليل المستخدمة :

١- محلول صوديوم موليبديت ويحضر كما يلي : ١٤٠ سم^{٣} حامض كبريتيك مركز تضاف إلى ٣٠٠ سم ماء مقطر بعد أن يبرد المحلول أضف ١٢,٥ جم صوديوم موليبديت ثم أكمل بالماء المقطر حتى العلامة وذلك في دورق معياري سعة ٥٠٠ سم .

ملحوظة : اترك هذا المحلول لمدة ٢٤ ساعة قبل استخدامه .

٢- محلول هيدرازين سلفيت ويحضر كما يلي : أوزن ١٥, جم من مادة هيدرازين سلفيت وأنقلهم إلى دورق معياري ١٠٠٠ سم (لتر) وأكمل حتى العلامة ورج حتى الذوبان .

٣- بوتاسيوم ثنائي هيدروجين فوسفيت (Kh_2PO_4) : يجفف الملح على درجة ١٠١ °م لمدة ساعتين قبل استخدامه ثم أوزن ١,٠٩٦٧ جم في دورق معياري ٢٥٠ سم وأكمل بالماء حتى العلامة .

٤- من المحلول السابق في رقم ٣ خذ ٥ سم في دورق معيـــاري ٥٠٠ سم وأكمل بالماء حتى العلامة ١٣٦ جم تحتوي على ٣١ جم فوسفور .

١,٠٩٦٧ جم تحتوى على ٠,٢٤٩٩٨٣ جم

٢٥٠ سم من المحلول المحضر فى ٣ تحتوى علـــى ٠,٢٤٩٩٨٣ جـــم فوسفور

١ سم تحتوى على = ٠,٠٠٠٩٩٩٩ جم فوسفور وكـــل ١ ســم مــن المحلــول المخفــف (٥/٥٠٠ ســم) تحتــوى علــى فوســـفور = ٠,٠٠٠٠٠٩٩ جم أى =٠,٠٠٩٩ ملليجرام = ٠,٠١ ملليجرام تقريباً .

٥-محلول ايدروكسيد بوتاسيوم ١:١

لعمل تركيزات مختلفة نتبع التالى :-

١-نأخذ فى عدد ٥ كأس سعه ١٠٠ سم كل كأس على حدة ١ سم فـــى الاول حتى ٥ سم فى الكأس رقم ٥ مـــن محلــول بوتاســيوم ثنـــائى هيدروجين فوسفيت المخفف .

٢-تكمل العينات الى ١٠ سم بالماء المقطر كل كأس حسب محتوياتة ١ سم يكمل بـــ ٩ سم ماء و ٥ سم يكمل بـــ ٥ سم ماء .

٣- يضاف لكل كأس٨سم هيدرازين سلفيت+٢سم صوديوم مولبيديت)

٤-يوضع الكأس الاول على حمام مائى لمدة ١٠ دقائق ثم يبرد وينقل الى دورق معيارى (٥٠ سم) ويغسل الكأس وينقل ناتج الغسيل الى الدورق حتى العلامه ٥٠ سم ثم يقاس بعد ذلك النفاذية على موجة ٦٥٠ ثم يحدد التركيز المقابل .

خطوات تجربة الفوسفاتير :-

١-زن ٣ جم من العينه + ٠,٥ جم أكسيد زنك .

٢-يعمل بلانك مستخدما ٣ جم ماء مقطر + ٠,٥ جم أكسيد زنك .

٣-يتم حرق العينه على السخان حتى التفحم .

٤-تنقل العينه للفرن اللافح على درجة ٥٥٠-٦٠٠ م لمدة ساعتين وبرد فى مجفف .

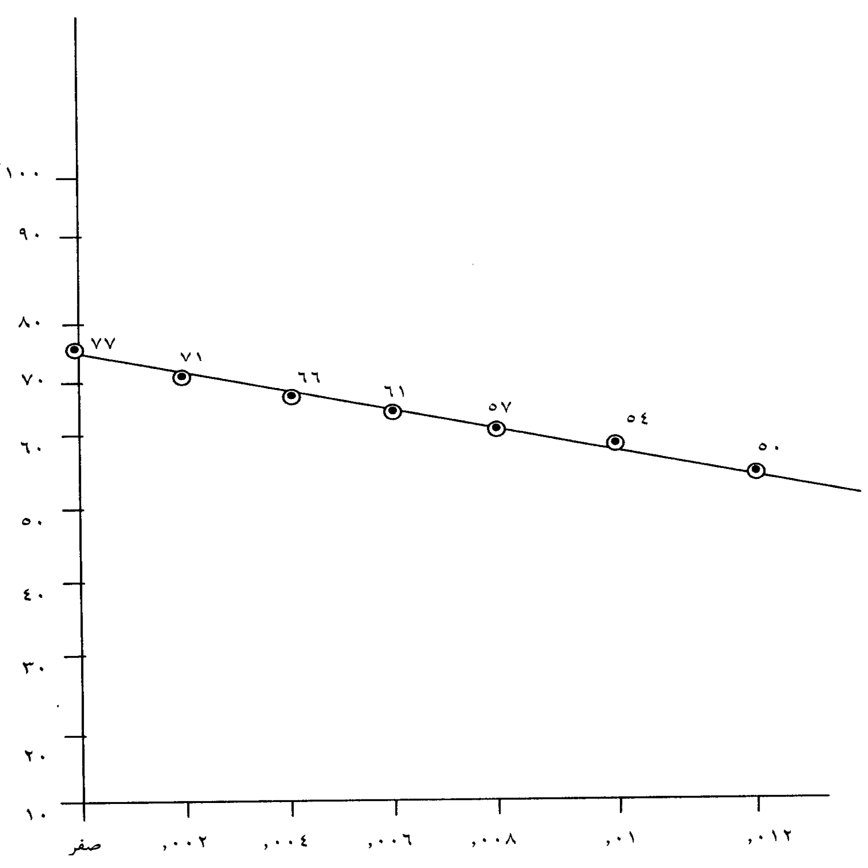
٥- أضف ٥ سم ماء +٥ سم حامض يد كل مركز وغطى بزجاجة ساعة واتركها على السخان تغلى لمدة ٥ دقائق ونفس الشىء على البلانك .

٦-رشح فى دورق معيارى ١٠٠ سم مع غسل زجاجة الساعة والجفنة وورقة الترشيح بماء مقطر ساخن وكرر نفس العمل مع البلانك فى دورق معيارى آخر .

٧-عادل نقطة نقطه بمحلول ايدروكسيد البوتاسيوم ٥٠% .

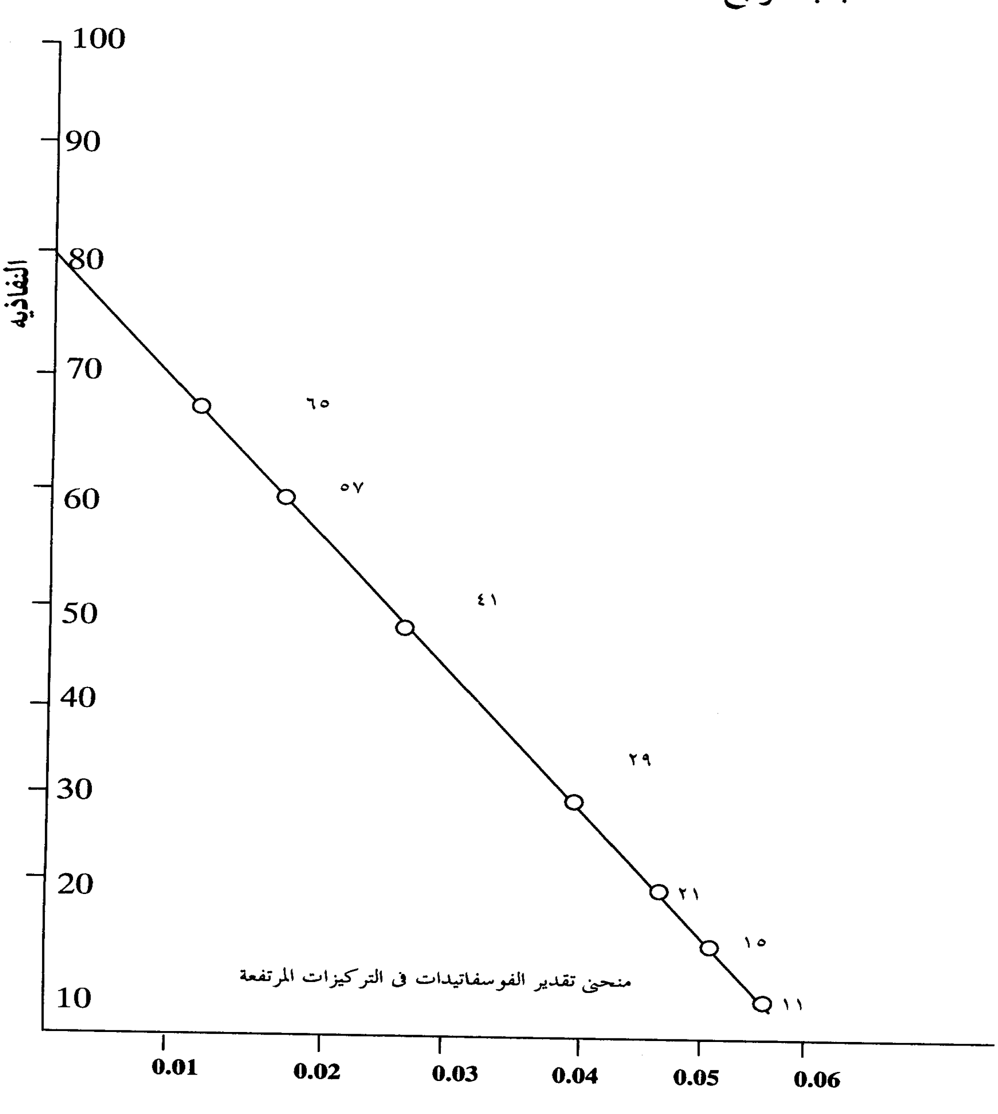
٨-أضف يد كل مركز نقطة نقطة حتى يذوب الراسب المتكون ثم أضف ٢ نقطة زيادة وأكمل بالماء المقطر حتى العلامة .

٩- خذ ١٠ سم من البلانك وكذلك ١٠ سم من العينه كل منهما فى كأس علي حدة ثم اضف لكل منهما ٨ سم هيدرازين سلفيت +٢ سم صوديوم مولبيديت ثم أغلى لمدة ١٠ دقائق وبردثم انقل محتويات كل كأس فى دورق معيارى سعة ٥٠ سم يمكن الاستعانة بالسحاحة فى حالة عدم وجود دورق معيارى ٥٠ سم .



منحنى تقدير الفوسفاتيدات في التركيزات المنخفضة




100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
النفاذية
٦٥
٥٧
٤١
٢٩
٢١
١٥
١١
منحنى تقدير الفوسفاتيدات فى التركيزات المرتفعة
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
0.06

ثم قس على الجهاز لتحديد التركيز باستخدام المنحنى الخـــاص والـــذى سبق عملة قبل التجربة بمعلومية التركيزات المختلفة .

الحساب = $\frac{(ب - أ) \times ١٠}{وزن العينة \times ١٠}$ = نسبة الفوسفور%

نسبة الفوسفاتيز% = الناتج × ٣٠

تابع الفوسفاتيز

١- إذا كانت النفاذية أقل من ١٥ يعمل تخفيف للعينة بأخذ ٢ سم مـــن العينة باستخدام ماصة ثم تنقل لدورق معياري ٥٠ سم ثم يضـــاف ٨ سم ماء مقطر لتكملة الحجم لــ ١٠ سم .

٢- يضاف ٢ سم صوديوم موليبديت + ٨ سم هيدرازين سلفيت .

٣- توضع العينة على حمام مائي تغلى لمدة ١٠ دقائق ويكمل الحجـــم بعد أن تبرد العينة ل ٥٠ سم بالماء المقطر وتقاس العينة وأمام النفاذية الخاصة بها يستخرج التركيز .

يضرب التركيز × ٥ ثم يطرح منها تركيز البلانـــك وتحســب نســبة الفوسفاتيز كما سبق .

مواصفات المادة الخام المستخدمه في وحدة التشقق (برج التشقق) .

١- المواد الدهنية الكلية ٣٠% كحد أقصى هذه النسبة تشمل علـــى الآتي .

أ- أحماض دهنية حرة (في صورة صابون) ٥٠% .

ب- زيت أو دهن ٤٨,٥% .

٢- مواد غير قابلة للتصبن لا تزيد عن ٠,٥% .

٣- رماد لا يزيد عن ٥% .

٤- شوائب لا تزيد عن ٠,٥% .

وبالنسبة لزيت رجيع الكون المستخدم في برج التشقق .

١- المواد الدهنية الكلية ٩٠% .

٢- الشموع لا تزيد عن ٥% .

٣- الرطوبة + الشوائب لا تزيد عن ٥% .

ومواصفات الناتج كما يلي :

١- نسبة الأحماض الدهنية الحرة محسوبة كحامض أوليك لا تقل عن ٩٩% .

٢- نسبة المواد الغير قابلة للتصبن لا تزيد عن ١% .

٣- اللون من ١ — ٣ أحمر مقـاس بخليـة مقاسـها ٥,٢٥ بجـهاز الليفيبوند .

٤- نسبة الأحماض الدهنية الحرة في الرواسب لا تزيد عـن ١٠% محسوبة كحامض أوليبك .

٩- رقم الحموضة .

يتم تقدير رقم الحموضة للأحماض الدهنية بأخذ وزنة من نصـف - ١ جم وتذاب في ٥٠ سم كحول متعادل بالفينولفثالين ثم تعاير بمحلـول أيدروكسيد صوديوم ١ , عياري بعد ذوبان العينة بالتسخين ويسـتمر في المعايرة بالقلوي حتى ظهور لون وردي .

$$\text{الحساب} = \frac{\text{س} \times \text{ع} \times ٥٦,١}{\text{و}}$$

حيث س = عدد سم محلول أيدروكسيد الصوديوم

ع = عيارية محلول أيدروكسيد الصوديوم

و = وزن العينة

١٠ - تقدير الرماد .

١- يحرق طبق البلاتين في الفرق اللافح على درجة ٦٥٠ م ثم ضعه في المجفف ليبرد ثم أوزن بعد أن يبرد .

٢- زن في الطبق ٢ جم من العينة ثم أحرق على لهب هادئ حتى تمام تفحم العينة .

٣- انقل العينة بعد ذلك إلى الفرن اللافح على درجة حرارة ٥٥٠ - ٦٥٠ م لمدة ساعة مع الاحتراس من اشتعال العينة لعدم اكتمال تفحمها.

٤- بعد انتهاء المدة أخرج العينة وضعها في المجفف حتى تبرد ثم أوزن الطبق والفرق بين وزن الطبق فارغ ووزن الطبق + المتبقي به من رماد هو وزن الرماد المتخلف .

الحساب = وزن المتبقي في الطبق × ١٠٠ = الرماد%
وزن العينة



الباب الخامس

التحاليل التى تجرى على المواد الخام الواردة

الباب الخامس

التحاليل التى تجرى علي المواد الخام الواردة

أولاً : الزيوت والشحوم

الغرض من هذه التحاليل هو تحديد أسلوب الفحص والاختبار للمواد الخام الواردة لمعرفة مدى مطابقتها .

وسوف يتناول هذا الجزء التحاليل التالية : ـــ

١ ـــ تقدير نسبة الحموضة للزيوت والشحوم الواردة وتقدير رقم الحموضة .

٢ ـــ تقدير نسبة الرطوبة .

٣ ـــ تقدير درجة الانصهار .

٤ ـــ تقدير نسبة الأحماض الدهنية الكلية .

٥ ـــ تقدير رقم التصبن .

٦ ـــ تقدير الرقم اليودى .

٧ ـــ تقدير نسبة الشوائب .

وقد سبق ذكر طريقة تقدير الحموضة والرطوبة ودرجة الانصهار ونسبة الأحماض الدهنية الكلية ورقم التصبن والرقم اليودى [إلا أنه يلاحظ بأن تقدير رقم الحموضة في الليسيثين يزيد عن تقديره في زيت فول الصويا المستخلص منه والزيت المستخلص من الكسب في المعمل بواسطة جهاز سوكسلت يزيد به رقم الحمض عن زيت الصويا الناتج من وحدات الاستخلاص نظراً لتركيز الصموغ في الكسب وبالتالي يستخلص جزء كبير منها من الكسب عند الاستخلاص بجهاز سوكسلت ويرتفع فيه رقم الحمض عند تقديره وتفسير ارتفاع رقم الحمض عند تقديره في الليسيثين يرجع لأن الليسيثين يمكن اعتباره جليسريد ثلاثي استبدل فيه حمض دهنى واحد وحل محله حامض فوسفوريك الذي بدوره يكون استر مع مادة الكولين التى هي الأساس النيتروجيني]

تقدير نسبة الشوائب

١ ــ وفي هذه الطريقة يتم أخذ عينة ممثلة بعد الخلط الجيد ثم يـــوزن مـــن ٥ - ١٠جم منها وتجفف ثم تذاب في ٥٠ سم من الإيثير البترولي وترشـــح خلال ورقة ترشيح مجففة وسبق وزنها ثم تغسل ثـــلاث مـــرات بـــالمذيب الساخن حتى تمام التأكد من أن الراشح خالي من الزيت .

٢ ــ تؤخذ ورقة الترشيح وتوضع في فرن علي درجة ١٠٥ مْ لمدة ساعة ثم تبرد في مجفف وتوزن .

الحساب = (و - و١) × ١٠٠
الوزن

حيث و = وزن الورقة فارغة + العينة (المحتويات)

و ١ = وزن الورقة فارغة .

ثانياً : أيدروكسيد الصوديوم

نظراً لما للصودا الكاوية من تأثير كبير في صناعـــة الزيـــوت والصـــابون فسوف نذكر باختصار طريقة تحضير الصودا الكاوية في الصناعة فـــهناك طريقة قديمة كانت تستخدم في وادى النطرون وتتلخص في معاملة محلـــول وادى النطرون وهو خليط من كربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديـــوم مع الجير حيث يستخدم محلول كربونات الصوديوم بتركيز ١٠ % ويوضـــع في مراجل من الحديد مجهزة بمحركات لتقليب المحلول مع الجير وتجـــهيز المراجل بأنابيب يمر فيها بخار لتسخين المحلول ويرشح المحلول بعد انتهاء العملية للتخلص من كربونات الكالسيوم الراسب ثم يسخن المحلول فـــي أوان من الحديد الزهر حتى يتبخر كل الماء وتتبقى صودا كاوية منصهرة ثم تعبـــأ في براميل حديد أما الطريقة الشائعة حالياً والتى ينتج بها حوالي ٨٠% مـــن الصودا الكاوية والتى تستعمل في الصناعة فهي الطريقة الكهربية وتعتمد هذه

الطريقة علي التحليل الكهربي لمحلول مائي من كلوريد الصوديوم الرخيص الثمن حيث يتفكك كلوريد الصوديوم في المحلول الملحي إلي أيونات كلور وأيونات صوديوم وتتجه الأخيرة إلي الكاثود لأنها تحمل شحنة كهربية موجبة ثم يكتسب كل أيون منها الكترونا من الكاثود ويتحول إلي ذرة صوديوم التى تتحد مع الماء مكونة هيدروكسيد صوديوم ويتصاعد هيدروجين عند الكاثود أما أيون الكلور فيتجه نحو الأنود ويتحول إلى ذرة كلور يفقده الكترونا وتتحد كل ذرتين من الكلور مكونة جزيئا يتصاعد عند الأنود ويراعي في تصميم الجهاز جعل منطقة المهبط منفصلة عن منطقة المصعد حتى يعزل الكلور عن كل من محلول الصودا الكاوية و الهيدروجين الناتجين ثم يتبخر محلول الصودا الكاوية وجدول رقم ٢ ، ٣ يبين التركيزات المختلفة لأيدروكسيد الصوديوم كذلك درجات الصودا الأربعة جاى لوساق . نيوكاستل ــ الدرجة الفرنسية والدرجة الألمانية وأمثلة لها .

(١) الدرجة الحقيقية أو درجة جاى لوساق

وهي عابرة عن كمية أكسيد الصوديوم ص٢ أ في المائة الموجودة في الصودا الكاوية وعليه فمائة جزء من أيدروكسيد الصوديوم النقي العديم الماء تحتوى على ٥ , ٧٧ جزء من أوكسيد الصوديوم وبعبارة أخرى درجته ٥ , ٧٧ .

(٢) الدرجة الإنكليزية أو درجة نيوكاستل

وهي عبارة عن كمية أكسيد الصوديوم ص٢ أ في المائة الموجودة في الصودا الكاوية مقربة بحساب الوزن الذري لأوكسيد الصوديوم (٣٢ عوضا عن ٣١ فهي حينئذ تختلف عن درجة جاى لوساق بشئ بسيط جدا وعليه فأيدروكسيد الصوديوم النقي العديم الماء درجته ٧٨,٥٢ نيوكاستل .

(٣) الدرجة الفرنسية (دسكروزيللز)

وهي عبارة عن كمية حامض الكبريتيك المعياري اللازم لتعادل كمية الصودا الكاوية المطلوب معرفة عيارها أو درجتها وحيث أن ٤٠ جزء من

أيدروكسيد الصوديوم يلزمه ٤٩ جزءا من حامض الكبريتيك فيكـــون ١٠٠ جزء من أيدروكسيد الصوديوم يلزمها ١٢٢,٥ جزءا من حامض الكـــبريتيك المعياري ليتم التعادل وبعبارة أخرى درجته ١٢٢,٥ فرنسي .

(٤) الدرجة الألمانية

وهي عبارة عن كمية أيدروكسيد الصوديوم محسوبة ككربونات الصوديـوم وعليه فالصودا الكاوية النقية العديمة الماء درجتها ٥ , ١٣٢ .

فمثلا أيدروكسيد الصوديوم النقي العديم الماء نظريا يحتوى علي مائة جــزء في المائة من أيدروكسيد الصوديوم فتكون درجاته كالآتي : جاى لوساق ٥ , ٧٧ نيوكاستل ٥٢ , ٧٨ فرنسي ٥ , ١٢٢ الألمانية ٥ , ١٣٢ .

والجدول نمرة ٢ يرينا بالضبط درجات الصودا الأربعة من واحد إلي مائـــة في المائة من أيدروكسيد الصوديوم وتباع الصودا الكاوية في العادة لمصـــانع الصابون في براميل من الحديد محكمة القفل بحالة ملـــح متبلـــور بدرجـــة مخصوصة يتفق عليها عند الشراء فمثلا يتعاقد المشتري مع المصنع علـــي توريد صودا في درجة ١٢٨الألمانية فعند ورود الصودا الكاويـــة لمصنـــع الصابون يجب تحليلها بطريقة التعادل لمعرفة ما إذا كانت الصودا بالدرجـــة ٧٧,٥ المتفق عليها أم لا فإن كانت الدرجة أقـــل أى أن كميـــة أيدروكســـيد الصوديوم أقل من المتفق عليه وجب ألا يدفع المشترى الثمـــن أولا ، إذ أن الصودا التى تحتوى مثلا علي ٩٦ % أيدروكسيد الصوديوم ليســـت قيمتـــها كالتى تحتوى علي ٧٠ % ثم أن مفعول وتأثير الأولي أكـــثر وأعظـــم مـــن الثانية فضلا عن ذلك فإنه بواسطة ذلك التحليل يمكن معرفة ما إذا كـــــانت الصودا كلها عبارة عن أيدروكسيد الصوديوم أو أنه خليط منه ومن كربونات الصوديوم أو ملح الطعام وما أشبه ذلك من المواد الأخرى .

فإذا حللت الصودا وجب أن تقدر درجتها فقط بالنسبة لما تحتوى عليه مـــن أيدروكسيد الصودا فإن وجود شئ من ملح الطعام ومن المواد التى لا تـذوب

في الماء بكميات قليلة لا يضر إذا كان الصابون سيصنع علي الطريقة الساخنة من نوع الصابون الحبيبي علي شرط أن تراعي مسألة الثمن فلا يجب شراء مثل هذه الصودا علي اعتبار أنها صودا نقية .

وأما إذا كان الصابون سيصنع من النوع النصف حبيبي أو من نوع الصابون الغروى فإن كل المواد الأجنبية الموجودة بالصودا الكاوية ستبقي بالصابون ولو أنها لا تؤثر عليه كثيرا غير أن الصابون النقي يجب ألا تحتوى علي أى مقدار من المواد الغير الذائبة في الكحول وعلي ذلك فوجود مواد غير ذائبة في تركيب الصابون النقي يعد من الغش في العمل وقد سنت الحكومة قانونا لتنظيم صناعة الصابون حددت فيه نسبة الدهن والإضافات المسموحة.

هذا ومن وجهة النظر الاقتصادية في مثل هذه الأعمال يجب أن يراعى أن الصودا التى في درجة ٧٠ ليست كافية لتصبين كمية المواد الدهنية التى تصبنهاوهي في درجة ٧٦ نيوكاستل فكلما كانت الصودا نقية ودرجتها عالية احتجنا إلي كمية أقل من تلك الصودا التى درجتها منخفضة .

وقد جرت العادة أن تكون درجة الصودا المستعملة في صناعة الصابون ما بين ٧٤,٥ إلي ٧٦ نيوكاستل مقدرة بالنسبة لأيدروكسيد الصوديوم وإذا حللت الصودا الكاوية وعرفت كمية أيدروكسيد الصودا في المائة أمكن تقدير الدرجات الأربعة السابقة الذكر .

فمثلا حللت الصودا فوجد أنها تحتوى علي ٨٠ % أيدروكسيد الصوديوم فإذا ضربنا هذا العدد في ٧٧٥ , . ينتج ٦٢ درجة جاى لوساق وبواسطة معرفة درجة جاىلوساق يمكن معرفة الدرجات الأخرى .

فإذا ضربنا العدد ٦٢ درجة جاىلوساق في العدد ٠١٣ , ١ ينتج ٦٢,٨ درجة نيوكاستل .

وإذا ضربنا العدد ٦٢ درجة جاى لوساق في العدد ٥٨ , ١ ينتج ٩٧,٩٦ درجة فرنسي .

وإذا ضربنا العدد جاىلوساق في العـــدد ٧١ , ١ ينتـــج ٠٢ , ١٠٦ درجـــة ألمانية

وإذا أردنا معرفة الكمية في المائة من أيدروكسيد الصوديوم وكان معلوما عندنا درجة جاى لوساق نضرب هذا العدد في العدد ٢٩ , ١ فينتج المطلوب وقد اصطلحت المصابن وكثير من دور الصناعة علي مقياس آخــــر وهــو المسمي بمقياس بومي لتعيين كثافة المحاليل الآتية :

الصودا الكاوية ـــ كربونات الصودا ـــ ملح الطعام ـــ البوتاســا الكاويـــة ـــ كربونات البوتاسا .

وهو لا يعين الكثافة بدرجتها الحقيقية ولكن علي وجه التقريب مصطلحا فيه علي أن كثافة الماء في درجة ١٥م هي صفر لا واحد كما هو المقيـــاس الحقيقي لو أننا استعملنا ميزان الكثافة " الأيدرومتر المضبوط "

جدول (٢)

درجات الصودا الاربعه من واحد الى مائه فى المائه من ايدروكسيد الصوديوم

الدرجه جاى لوساك	الدرجه الالمانيه	الدرجه نيوكاستل الانكليزيه	الدرجه الفرنسيه دسكروزيللز	الدرجه جاى لوساك	الدرجه الالمانيه	الدرجه نيوكاستل الانكليزيه	الدرجه الفرنسيه دسكروزيللز	الدرجه جاى لوساك	الدرجه الالمانيه	الدرجه نيوكاستل الانكليزيه	الدرجه الفرنسيه دسكروزيللز
٠,٥	٠,٥٨	٠,٥١	٠,٧٩	١٥	٢٥,٦٥	١٥,١٩	٢٣,٧١	٢٩,٥	٥٠,٤٤	٢٩,٨٩	٤٦,٦٢
١	١,٧١	١,٠١	١,٥٨	١٥,٥	٢٦,٥	١٥,٧٠	٢٤,٥	٣٠	٥١,٢٩	٣٠,٣٩	٤٧,٤٢
١,٥	٢,٥٦	١,٥٢	٢,٣٧	١٦	٢٧,٣٦	١٦,٢١	٢٥,٢٩	٣٠,٥	٥٢,١٤	٣٠,٩٠	٤٨,٢١
٢	٣,٤٢	٢,٠٣	٣,١٦	١٦,٥	٢٨,٢١	١٦,٧٣	٢٦,٠٨	٣١	٥٣	٣١,٤١	٤٩
٢,٥	٤,٢٧	٢,٥٤	٣,٩٥	١٧	٢٩,٠٧	١٧,٢٢	٢٦,٨٧	٣١,٥	٥٣,٨٥	٣١,٩١	٤٩,٧٩
٣	٥,١٣	٣,٠٤	٤,٧٤	١٧,٥	٢٩,٩٢	١٧,٧٣	٢٧,٦٦	٣٢	٥٤,٧١	٣٢,٤٢	٥٠,٥٨
٣,٥	٥,٩٨	٣,٥٥	٥,٥٣	١٨	٣٠,٧٨	١٨,٢٣	٢٨,٤٥	٣٢,٥	٥٥,٥٦	٣٢,٩٢	٥١,٣٧
٤	٦,٨٤	٤,٠٥	٦,٣٢	١٨,٥	٣١,٦٠	١٨,٧٤	٢٩,٢٤	٣٣	٥٦,٤٢	٣٣,٤٣	٥٢,١٦
٤,٥	٧,٦٩	٤,٥٦	٧,١١	١٩	٣٢,٤٩	١٩,٢٥	٣٠,٠٢	٣٣,٥	٥٧,٢٧	٣٣,٩٤	٥٢,٩٥
٥	٨,٥٥	٥,٠٦	٧,٩٠	١٩,٥	٣٣,٣٤	١٩,٧٦	٣٠,٨٢	٣٤	٥٨,١٣	٣٤,٤٤	٥٣,٧٤
٥,٥	٩,٤٠	٥,٥٧	٨,٦٩	٢٠	٣٤,٢٠	٢٠,٢٦	٣١,٦١	٣٤,٥	٥٨,٩٨	٣٤,٩٥	٥٤,٥٣
٦	١٠,٢٦	٦,٠٨	٩,٤٨	٢٠,٥	٣٥,٠٥	٢٠,٧٧	٣٢,٤٠	٣٥	٥٩,٨٤	٣٥,٤٦	٥٥,٣٢

تابع جدول (٢)

الدرجه جاى لوساك	الدرجه الالمانيه	الدرجه نيوكاستل الانكليزيه	الدرجه الفرنسيه دسكروزيللز	الدرجه جاى لوساك	الدرجه الالمانيه	الدرجه نيوكاستل الانكليزيه	الدرجه الفرنسيه دسكروزيللز	الدرجه جاى لوساك	الدرجه الالمانيه	الدرجه نيوكاستل الانكليزيه	الدرجه الفرنسيه دسكروزيللز
٦,٥	١١,١١	٦,٥٩	١٠,٢٧	٢١	٣٥,٩١	٢١,٢٧	٣٣,١٩	٣٥,٥	٦٠,٦٩	٣٥,٩٦	٥٦,١١
٧	١١,٩٧	٧,٠٩	١١,٠٦	٢١,٥	٣٦,٧٦	٢١,٧٨	٣٣,٩٨	٣٦	٦١,٥٥	٣٦,٤٧	٥٦,٩٠
٧,٥	١٢,٨٢	٧,٦٧	١١,٨٥	٢٢	٣٧,٦٢	٢٢,٢٩	٣٤,٧٧	٣٦,٥	٦٢,٤٠	٣٦,٩٨	٥٧,٦٩
٨	١٣,٦٨	٨,١٠	١٢,٦٤	٢٢,٥	٣٨,٤٧	٢٢,٨٠	٣٥,٥٦	٣٧	٦٣,٧٦	٣٧,٤٨	٥٨,٤٨
٨,٥	١٤,٥٣	٨,٦١	١٣,٤٣	٢٣	٣٩,٣٣	٢٣,٣٠	٣٦,٣٥	٣٧,٥	٦٤,١١	٣٧,٩٩	٥٩,٢٧
٩	٥,٣٩	٩,١٢	١٤,٢٢	٢٣,٥	٤٠,١٨	٢٣,٨١	٣٧,١٤	٣٨	٦٤,٩٧	٣٨,٥	٦٠,٠٦
٩,٥	١٦,٢٤	٩,٦٣	١٥,٠١	٢٤	٤١,٠٤	٢٤,٣١	٣٧,٩٣	٣٨,٥	٦٥,٨٢	٣٩	٦٠,٨٥
١٠	١٧,١٠	١٠,١٣	١٥,٨١	٢٤,٥	٤١,٨٩	٢٤,٨٢	٣٨,٧٢	٣٩	٦٦,٦٨	٣٩,٥١	٦١,٦٤
١٠,٥	١٧,٩٥	١٠,٦٤	١٦,٦٠	٢٥	٤٢,٧٥	٢٥,٣٣	٣٩,٥١	٣٩,٥	٦٧,٥٣	٤٠,٠٢	٦٢,٤٣
١١	١٨,٨١	١١,١٤	١٧,٣٩	٢٥,٥	٤٣,٦٠	٢٥,٨٣	٣٩,٣٠	٤٠	٦٨,٣٩	٤٠,٥٢	٦٣,٢٢
١١,٥	١٩,٦٦	١١,٦٥	١٨,١٨	٢٦	٤٤,٤٦	٢٦,٣٤	٤٠,٣٠	٤٠,٥	٦٩,٢٤	٤١,٣	٦٤,١
١٢	٢٠,٥٢	١٢,١٧	١٨,٩٧	٢٦,٥	٤٥,٣١	٢٦,٨٥	٥١,٨٨	٤١	٧٠,١٠	٤١,٥٤	٦٤,٨١
١٢,٥	٢١,٣٧	١٢,٦٨	١٩,٧٦	٢٧	٤٦,١٧	٢٧,٣٥	٤٢,٦٧	٤١,٥	٧٠,٩٥	٤٢,٠٤	٦٥,٦٠
١٣	٢٢,٢٣	١٣,١٧	٢٠,٥٥	٢٧,٥	٤٧,٠٢	٢٧,٨٦	٤٣,٤٦	٤٢	٧١,٨١	٤٢,٥٥	٦٦,٣٩
١٣,٥	٢٣,٠٨	١٣,٦٨	٢١,٣٤	٢٨	٤٧,٨٨	٢٨,٣٦	٤٤,٢٥	٤٢,٥	٧٣,٦٦	٤٣,٠٦	٦٧,١٨
١٤	٢٣,٩٤	١٤,١٨	٢٢,١٣	٢٨,٥	٤٨,٧٣	٢٨,٨٧	٤٥,٠٤	٤٣	٧٣,٥٢	٤٣,٥٧	٦٧,٩٧
١٤,٥	٢٤,٧٩	١٤,٦٩	٢٢,٩٢	٢٩	٤٩,٥٩	٢٩,٣٨	٤٥,٨٣	٤٣,٥	٧٤,٣٧	٤٤,٠٧	٦٨,٧٦

تابع جدول (٢)

الدرجه جاى لوساك	الدرجه الالمانيه	الدرجه نيوكاستل الانكليزيه	الدرجه الفرنسيه دسكروزيللز	الدرجه جاىلوساك	الدرجه الالمانيه	الدرجه نيوكاستل الانكليزيه	الدرجه الفرنسيه دسكروزيللز	الدرجه جاى لوساك	الدرجه الالمانيه	الدرجه نيوكاستل الانكليزيه	الدرجه الفرنسيه دسكروزيللز
٤٤	٧٥,٢٣	٤٤,٥٨	٦٩,٥٥	٥٨,٥	١٠٠,٠٢	٥٩,٢٧	٩٢,٤٧	٧٣	١٢٤,٨١	٧٣,٩٦	١١٥,٣٩
٤٤,٥	٧٦,٠٨	٤٥,٠٨	٧٠,٣٤	٥٩	١٠٠,٨٧	٥٩,٧٧	٩٣,٢٦	٧٣,٥	١٢٥,٦٦	٧٤,٤٧	١١٦,١٨
٤٥	٧٦,٩٤	٤٥,٥٩	٧١,١٣	٥٩,٥	١٠١,٧٣	٦٠,٢٨	٩٤,٠٥	٧٤,٠٠	١٢٦,٥٢	٧٤,٩٧	١١٦,٩٧
٤٥,٥	٧٧,٨٠	٤٦,١٠	٧١,٩٢	٦٠	١٠٢,٥٨	٦٠,٧٩	٩٤,٨٤	٧٤,٥	١٢٧,٣٧	٧٥,٤٨	١١٧,٧٦
٤٦	٧٨,٦٤	٤٦,٦٠	٧٢,٧١	٦٠,٥	١٠٣,٤٤	٦١,٣٠	٩٥,٦٣	٧٥	١٢٨,٢٣	٧٥,٩٩	١١٨,٥٥
٤٦,٥	٧٩,٥١	٤٧,١١	٧٣,٥٠	٦١	١٠٤,٣٠	٦١,٨٠	٩٦,٤٢	٧٥,٥	١٣٩,٠٨	٧٦,٤٩	١١٩,٣٤
٤٧	٨٠,٣٧	٤٧,٦٢	٧٤,٢٩	٦١,٥	١٠٥,١٥	٦٢,٣١	٩٧,٢١	٧٦	١٢٩,٩٤	٧٧	١٢٠,١٣
٤٧,٥	٨١,٢٢	٤٨,١٢	٧٥,٠٨	٦٢	١٠٦,٠١	٦٢,٨٢	٩٨	٧٦,٥	١٣٠,٧٩	٧٧,٥١	١٢٠,٩٢
٤٨	٨٢,٠٧	٤٨,٦٣	٧٥,٨٧	٦٢,٥	١٠٦,٨٦	٦٣,٣٢	٩٨,٧٩	٧٧	١٣١,٦٥	٧٨,٠١	١٢١,٧١
٤٨,٥	٨٢,٩٣	٤٩,١٤	٧٦,٦٦	٦٣	١٠٧,٧٢	٦٣,٨٣	٩٩,٥٨	٧٧,٥	١٣٢,٥	٧٨,٥٢	١٢٢,٥
٤٩	٨٣,٧٨	٤٩,٦٤	٧٧,٤٥	٦٣,٥	١٠٨,٥٧	٦٤,٣٣	١٠٠,٣٧				
٤٩,٥	٨٤,٦٤	٥٠,١٥	٧٨,٢٤	٦٤	١٠٩,٤٣	٦٤,٨٤	١٠١,١٦				
٥٠	٨٥,٤٨	٥٠,٦٦	٧٩,٠٣	٦٤,٥	١١٠,٢٨	٦٥,٣٥	١٠١,٩٥				
٥٠,٥	٨٦,٣٤	٥٠,١٦	٧٩,٨٢	٦٥	١١١,١٤	٦٥,٨٥	١٠٢,٧٤				

تابع جدول (٢)

الدرجه جاى لوساك	الدرجه الالمانيه	الدرجه نيوكاستل الانكليزيه	الدرجه الفرنسيه دسكروزيللز	الدرجه جاىلوساك	الدرجه الالمانيه	الدرجه نيوكاستل الانكليزيه	الدرجه الفرنسيه دسكروزيللز	الدرجه جاى لوساك	الدرجه الالمانيه	الدرجه نيوكاستل الانكليزيه	الدرجه الفرنسيه دسكروزيللز
٥١	٨٧,٠٩	٥١,٦٧	٨٠,٦١	٦٥,٥	١١١,٩٩	٦٦,٣٦	١٠٣,٥٣				
٥١,٥	٨٨,٠٥	٥٢,١٨	٨١,٤٠	٦٦	١١٢,٨٥	٦٦,٨٧	١٠٤,٣٢				
٥٢	٨٨,٩٠	٥٢,٦٨	٨٢,١٩	٦٦,٥	١١٣,٧٠	٦٧,٣٧	١٠٥,١١				
٥٢,٥	٨٩,٧٦	٥٣,١٩	٨٢,٩٨	٦٧	١١٤,٥٦	٦٧,٨٨	١٠٥,٩٠				
٥٣	٩٠,٦١	٥٣,٧٠	٨٣,٧٧	٦٧,٥	١١٥,٤١	٦٨,٣٩	١٠٦,٦٩				
٥٣,٥	٩١,٤٧	٥٤,٢٠	٨٤,٥٦	٦٨	١١٦,٢٧	٦٨,٨٩	١٠٧,٤٨				
٥٤	٩٢,٣٢	٥٤,٧١	٨٥,٣٥	٦٨,٥	١١٧,١٢	٦٩,٤٠	١٠٨,٢٧				
٥٤,٥	٩٣,١٨	٥٥,٢٢	٨٦,١٤	٦٩	١١٧,٩٨	٦٩,٩١	١٠٩,٠٦				
٥٥	٩٤,٠٣	٥٥,٧٢	٨٦,٩٢	٦٩,٥	١١٨,٨٢	٧٠,٤١	١٠٩,٨٥				
٥٥,٥	٩٤,٨٩	٥٦,٣٣	٨٧,٧٢	٧٠	١١٩,٦٩	٧٠,٩٢	١١٠,٦٤				
٥٦	٩٥,٧٤	٥٦,٧٤	٨٨,٥٢	٧٠,٥	١٢٠,٥٣	٧١,٤٣	١١١,٤٣				
٥٦,٥	٩٦,٥	٥٧,٢٤	٨٩,٣١	٧١	١٢١,٣٩	٧١,٩٣	١١٢,٢٣				
٥٧	٩٧,٤٥	٥٧,٧٥	٩٠,١٠	٧١,٥	١٢٢,٢٤	٧٢,٤٤	١١٣,٠٢				
٥٧,٥	٩٨,٣١	٥٨,٢٦	٩٠,٨٩	٧٢	١٢٣,١٠	٧٢,٩٥	١١٣,٨١				
٥٨	٩٩,١٦	٥٨,٧٦	٩١,٦٨	٧٢,٥	١٢٣,٩٥	٧٣,٤٥	١١٤,٦٠				

جدول ٣

هذا الجدول يرينا كثافة ودرجات بومى وتوادل لمحـــــاليل ايدروكســـيد الصوديوم (الصودا الكاويه) وكذلك ما تحتويه هذه المحاليل المختلفــــه الدرجات من اوكسيد الصوديوم فى المائه ثم ما يحتـــوى عليـــه المـــتر المكعب من هذه المحاليل المختلفه الدرجات بالكيلوجرامات من اوكســـيد الصوديوم وايدروكسيد الصوديوم .

الكثافه	درجة بومي	درجة توادل	أوكسيد الصوديوم في المائة	أيدروكسيد الصوديوم في المائة	المتر المكعب يحتوي ك . ج	
					أوكسيد الصوديوم	أيدروكسيد الصوديوم
١,٠٠٧	١	١,٤	٠,٤٧	٠,٦١	٤	٦
١,٠١٤	٢	٢,٨	٠,٩٣	١,٢٠	٩	١٢
١,٠٢٢	٣	٤,٤	١,٥٥	٢	١٦	٢٠
١,٠٢٩	٤	٥,٨	٢,١٠	٢,٧١	٢٢	٢٨
١,٠٣٦	٥	٧,٢	٢,٦٠	٣,٢٥	٢٧	٣٥
١,٠٤٥	٦	٩	٣,١٠	٤	٣٢	٤٢
١,٠٥٢	٧	١٠,٤	٣,٦٠	٤,٦٤	٣٨	٤٩
١,٠٦٠	٨	١٢	٤,١٠	٥,٢٩	٤٣	٥٦
١,٠٦٧	٩	١٣,٤	٤,٥٥	٥,٨٧	٤٩	٦٣
١,٠٧٥	١٠	١٥	٥,٠٨	٦,٥٥	٥٥	٧٠
١,٠٨٣	١١	١٦,٦	٥,٦٧	٧,٣١	٦١	٧٩
١,٠٩١	١٢	١٨,٢	٦,٢٠	٨	٦٨	٨٧
١,١٠٠	١٣	٢٠	٦,٧٣	٨,٦٨	٧٤	٩٥
١,١٠٨	١٤	٢١,٦	٧,٣٠	٩,٤٢	٨١	١٠٤
١,١١٦	١٥	٢٣,٢	٧,٨٠	١٠,٠٦	٨٧	١١٢
١,١٢٥	١٦	٢٥	٨,٥٠	١٠,٩٧	٩٦	١٢٣
١,١٣٤	١٧	٢٦,٨	٩,١٨	١١,٨٤	١٠٤	١٣٤
١,١٤٢	١٨	٢٨,٤	٩,٨٠	١٢,٦٤	١١٢	١٤٤
١,١٥٢	١٩	٣٠,٤	١٠,٥٠	١٣,٥٥	١٢١	١٥٦
١,١٦٢	٢٠	٣٢,٤	١١.١٤	١٤,٣٧	١٢٩	١٦٧
١,١٧١	٢١	٣٤,٢	١١,٧٣	١٥,١٣	١٣٧	١٧٧

تابع - جداول (٣)

الكثافة	درجة بومي	درجة توادل	أكسيد الصوديوم%	أيدروكسيد الصوديوم في المائة	المتر المكعب يحتوي . ك . ج	
					أوكسيد الصوديوم	أيدروكسيد الصوديوم
١,١٨٠	٢٢	٣٦	١٢,٣٣	١٥,٩١	١٤٦	١٨٨
١,١٩٠	٢٣	٣٨	١٣	١٦,٧٧	١٥٥	٢٠٠
١,٢٠٠	٢٤	٤٠	١٣,٧٠	١٧,٦٧	١٦٤	٢١٢
١,٢١٠	٢٥	٤٢	١٤,٤٠	١٨,٥٨	١٧٤	٢٢٥
١,٢٢٠	٢٦	٤٤	١٥,١٨	١٩,٥٨	١٨٥	٢٣٩
١,٢٣١	٢٧	٤٦,٢	١٥,٩٦	٢٠,٥٩	١٩٦	٢٥٣
١,٢٤١	٢٨	٤٨,٢	١٦,٧٦	٢١,٤٢	٢٠٨	٢٦٦
١,٢٥٢	٢٩	٥٠,٤	١٧,٥٥	٢٢,٦٤	٢٢٠	٢٨٣
١,٢٦٣	٣٠	٥٢,٦	١٨,٣٥	٢٣,٦٧	٢٣٢	٢٩٩
١,٢٧٤	٣١	٥٤,٨	١٩,٢٣	٢٤,٨١	٢٤٥	٣١٦
١,٢٨٥	٣٢	٥٧	٢٠	٢٥,٨٠	٢٥٧	٣٣٢
١,٢٩٧	٣٣	٥٩,٤	٢٠,٨٠	٢٦,٨٣	٢٧٠	٣٤٨
١,٣٠٨	٣٤	٦١,٦	٢١,٥٥	٢٧,٨٠	٢٨٢	٣٦٤
١,٣٢٠	٣٥	٦٤	٢٢,٣٥	٢٨,٨٣	٢٩٥	٣٨١
١,٣٣٢	٣٦	٦٦,٤	٢٣,٢٠	٢٩,٩٣	٣٠٩	٣٩٩
١,٣٤٥	٣٧	٦٩	٢٤,٢٠	٣١,٢٢	٣٢٦	٤٢٠
١,٣٥٧	٣٨	٧١,٤	٢٥,١٧	٣٢,٤٧	٣٤٢	٤٤١
١,٣٧٠	٣٩	٧٤	٢٦,١٢	٣٣,٦٩	٣٥٩	٤٦٢
١,٣٨٣	٤٠	٧٦,٦	٢٧,١٠	٣٤,٩٦	٣٧٥	٤٨٣
١,٣٩٧	٤١	٧٩,٤	٢٨,١٠	٣٦,٢٥	٣٩٢	٥٠٦
١,٤١٠	٤٢	٨٢	٢٩,٠٥	٣٧,٤٧	٤١٠	٥٢٨
١,٤٢٤	٤٣	٨٤,٨	٣٠,٠٨	٣٨,٨٠	٤٢٨	٥٥٣
١,٤٣٨	٤٤	٨٧,٦	٣١	٣٩,٩٩	٤٤٦	٥٧٥
١,٤٥٣	٤٥	٩٠,٦	٣٢,١٠	٤١,٤١	٤٦٦	٦٠٢
١,٤٦٨	٤٦	٩٣,٦	٣٣,٠٢	٤٢,٨٣	٤٨٧	٦٢٩
١,٤٨٣	٤٧	٩٦,٦	٣٤,٠٤	٤٤,٣٨	٥١٠	٦٥٨
١,٤٩٨	٤٨	٩٩,٦	٣٥,٠٧	٤٦,١٥	٥٣٥	٦٩١
١,٥١٤	٤٩	١٠٢,٨	٣٦,٠٩	٤٧,٦٠	٥٥٩	٧٢١
١,٥٣٠	٥٠	١٠٦	٣٨	٤٩,٠٢	٥٨١	٧٧٠

تابع أيدروكسيد الصوديوم (الصودا الكاوية)

ثم نأتي بعد ذلك لطريقة سحب العينة وتحليلها يتم سحب عينات ممثلة للكمية ثم تخلط بعيدا عن الهواء والرطوبة ويجرى عليها التحليل الآتي :

١ ـــ تؤخذ وزنة من نصف ـــ ١ جم وتذاب في ٥٠ سم ماء مقطر ثم تعاير بمحلول حامض كبريتيك أو هيدروكلوريك (نصف) عياري وذلك في وجود دليل فينولفثالين حتى ظهور لون وردى فاتح جدا بحيث تجعل النقطة التالية الوسط عديم اللون تقريبا عندئذ تضاف نقطة من دليل برتقالي الميثايل الذي يحضر بتركيز ٠,٠٥ % فيتحول اللون إلي أصفر فتستمر المعايرة حتى ظهور لون بصلي أو برتقالي محمر عند هذا الحد توقف المعايرة وتؤخذ القراءة ثم تطرح من القراءة الأولي عند نقطة الفينولفثالين فيكون الناتج هو نصف كمية المحلول التى استخدمت في المعايرة لمعادلة كربونات الصوديوم تضرب × ٢ ثم تطرح من إجمالي كمية محلول الحامض الذي استخدم في المعايرة حتى نقطة برتقالي الميثيل وبذلك يكون عندنا رقمان الأول كمية محلول الحامض المستخدم في معايرة كربونات الصوديوم والثاني كمية محلول الحامض المستخدم في معايرة أيدروكسيد الصوديوم .

الحساب نسبة أيدروكسيد الصوديوم = ح × ع × ٤٠ × ١٠٠
١٠٠٠ × و

نسبة كربونات الصوديوم = ح⁻ × ع × ٥٣ × ١٠٠
١٠٠٠ × و

حيث أن ح = حجم محلول الحامض المستخدم في المعايرة حتى نقطة برتقالي المثيل مطروحا منه ضعف الفرق بين حجم محلول الحامض من نقطة الميثيل أورانج إلى نقطة الفينولفثالين أي قيمة (ح⁻) .

ح⁻ = حجم الحامض المستخدم حتى نقطة برتقالي الميثيل ـــ حجم الحامض حتى نقطة الفينولفثالين × ٢ .

ع = عيارية الحامض

و = وزن عينة الصودا

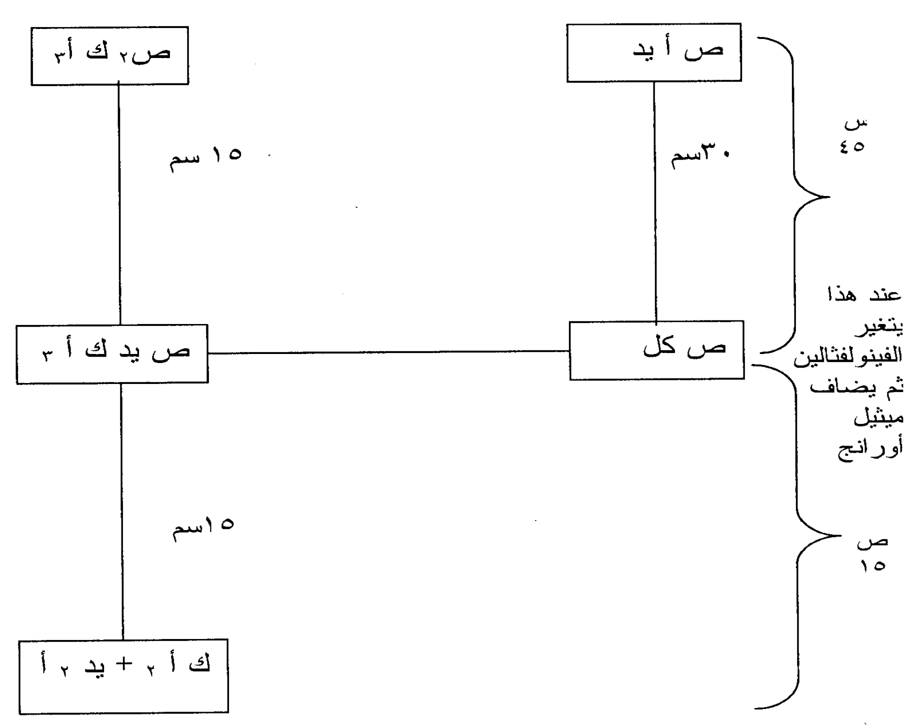
ولزيادة الإيضاح : إذا احتوى المخلوط الصلب علي عـــدد مــن مكافئــات أيدروكسيد الصوديوم يزيد عن عدد مكافئات بيكربونات الصوديــوم . أى أن المحلول يحتوى علي عدد من مكافئات كربونات الصوديوم يزيد عن الكميــة الموجودة أصلا من كربونات الصوديوم (في المخلوط الصلــب) بمقــدار عدد مكافئات أيدروكسيد الصوديوم التى تفاعلت مع بيكربونات الصوديـــوم التى كانت موجوده في المخلوط الصلب كما أن عدد مكافئــات أيدروكســيد الصوديوم في المحلول يقل عن عدد مكافآت أيدروكســيد الصوديــوم فــي المخلوط الصلب بمقدار ما تفاعل منها مع بيكربونات الصوديوم التى كــانت موجودة أصلا في المخلوط الصلب .

أما في حالة مخلوط يحتوى علي مخلوط من أيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم فيمكن تحليل ذلك كما يلي :

إذا أخذ ٢٥ سم من المحلول المذكور وعومل بنقطتين من الفينولفثـــالين يتحول اللون إلي لون أحمر وردى ثم عومل المحلول بحامض أيدروكلوريـك معلوم القوة فإنه يلزم مثلا ٤٥ سم من الحمض حتى نقطة الفينولفثالين أى أن قيمة (س) تساوى ٤٥ سم في المثال .

إذا أضيف للمحلول عند نقطة الفينولفثالين نقطتين مـــن ميثيــل أورانــج أوبرومو فينول بلو ثم أكمل التعادل فإنه يلزم ١٥ سم (مثلا) من الحمــض للوصول إلي نقطة التعادل (ميثيل أورانج) أى أن قيمة ص تساوى ١٥ سم

ويلاحظ في هذا المثال أن قيمة (س) أكبر من قيمة (ص) وهـــذا هــو الحال في جميع المحاليل القلوية التى تحتوى علي مخلوط مـــن الكربونـــات والأيدروكسيد وفيما يلي تفسير لكبر قيمة (س) عـــن قيمـــة (ص) فـــي مخاليط الكربونات والأيدروكسيد



(أ) إن الحجم (س) من الحامض قد استهلك في عمليتين وهما التعادل مع أيدروكسيد الصوديوم وتعادل الكربونات مع يد كل حتى خطوة البيكربونات .

ص أ يد + يد كل ← ص كل + يد٢ أ

ص ٢ ك أ ٣ + يد كل ← ص يد ك أ ٣ + ص كل

أما الحجم (ص) فقد استعمل في عملية واحدة فقط وهي معادلة البيكربونات الناتجة من الكربونات التى كانت موجودة أصلا في المحلول الأصلي وتحويلها إلي حمض كربونيك وبما أن الحجم الذي يلزم لتحويل الكربونات إلي بيكربونات يساوى الحجم الذي يلزم لتحويل هذه البيكربونات إلي حمض كربونيك فإنه يمكن إيجاد حجم الحمض الذي استهلك في التفاعل مع أيدروكسيد الصوديوم .

(ب) حجم يد كل الذي لزم للتعادل حتى الفينولفثالين يساوى مجموع حجم الحمض الذي استهلك في التفاعل مع أيدروكسيد الصوديوم وحجم الحمض الذي استعمل في تحويل الكربونات إلي بيكربونات .

(ج) حجم يد كل الذي لزم للتعادل من نقطة الفينولفثالين حتى نقطة برتقالي الميثيل يساوى حجم الحمض الذي استعمل في تحويل الكربونات إلي بيكربونات .

(د) الفرق بين حجم (يد كل) حتى الفينولفثالين وحجم (يد كل) من نقطة الفينولفثالين حتى ميثيل أورانج يساوى حجم يد كل الذي لزم لمعادلة أيدروكسيد الصوديوم .

ثالثا تحليل سلفات الألمونيوم

تستخدم سلفات الألمونيوم (الشبه) في عملية معاملة المياه الحمراء (مياه الجليسرين) لترسيب الشوائب الموجودة بالمياه وتحويل الصابون الصوديومي الذائب إلي صابون ألمونيوم غير ذائب وخفض رقم الـ PH في الوسط .

طريقة التحليل

تقدر نسبة الشبه أو سلفات الألمونيوم في صورة أكسيد ألمونيوم كما يلي :

(١) تذاب وزنة ٥ ,١ جم تقريبا من الشبه في ٢٥ سم ماء مقطر ويضاف إليها ٥٠ سم ١ ,. موللر من E. D .T .A + ١٠ سم محلول منظم يتكون

من خلات أمونيوم في حامض خليك (وزن جزئ / وزن جزئي) تذاب في ٨٥ سم من روح الميثيل المطلق المستخدم في الأغراض الصناعية .

(٢) يضاف ٣ سم من دليل دايسزون الذي يحضر بنسبة ٠,٠٢٥ % في الميثيل المطلق المستخدم في الأغراض الصناعية .

(٣) عاير الزيادة من الـ E . D . T . A مع كلوريد الخارصين (زنك) ١ , ٠ موللر حتى يتحول اللون من الأزرق إلي البنفسجي المحمر .

كل ١ سم من E . D . T . A # ٠٣١٥ , جم سلفات ألمونيوم وتحضر سلفات الألمونيوم بإذابة هيدروكسيد الألمونيوم أو أكسيد الألمونيوم في حمض الكبريتيك المخفف الساخن لو $_{٢}$ أ $_{٣}$ + ٣ يد $_{٢}$ كب أ $_{٤}$ = لو $_{٢}$ (كب أ $_{٤}$) $_{٣}$ + ٣ يد $_{٢}$ أ .

ثم تعاد إذابة البلورات غير النقية التى تنفصل من المحلول عند التبريد في الماء ثم يضاف كحول إلي المحلول وعندئذ تنفصل بلورات علي هيئة قشور هي بلورات كبريتات الألمونيوم لو $_{٢}$ (كب أ $_{٤}$)$_{٣}$ ، ١٨ يد $_{٢}$ أ) هذا في التحضير معمليا وتوجد الشبه في الطبيعة علي هيئة صخور نسبة أكسيد الألمونيوم بها حوالي ١٥ / ١٧ % .

رابعا : تراب التبيض

١ ــ يتم قياس رقم الــ P H لتراب التبيض .

٢ ــ يتم تقدير نسبة الحموضة علي أساس حامض كبريتك .

٣ ــ تختبر مدى كفاءة تراب التبيض علي تبيض الزيت وذلك كما يلي :

أ ــ تؤخذ وزنة من الزيت أو المادة الدهنية (١٠٠ جرام) وتسخن حتى تطاير الرطوبة إن وجدت .

ب–عند وصول درجة الحرارة إلي ٨٥ م ومع التقليب يضاف وزنة من التراب حوالي ١ جم ويستمر في التقليب لمدة ثلث ساعة ثم يرشح الزيت ويقاس اللون لمعرفة مدى كفاءته في التبيض .

خامسا : تحاليل بذرة القطن وفول الصويا الواردة

وتجرى عليها التحاليل التالية :

١ ــ نسبة الزيت

٢ ــ نسبة الرطوبة (سبق ذكرها مع الوضع في الاعتبار طحن العينات قبل التجربة)

٣ ــ درجة النقاوه

٤ ــ نسبة البروتين

٥ ــ نسبة الفوسفاتيز (سبق ذكره)

١ ــ تقدير نسبة الزيت

١ ــ يتم أخذ عينة من البذور الواردة ثم طحنها ويجهز كستبان فارغ بقاعه وأعلاه قطعة من القطن يوزن فارغ ويدون الوزن ثم يوضع به كمية من البذور المطحونة ١٠ جم .

٢ ــ توضع كمية من أثير البترول درجة غليانه من ٤٠ ــ ٦٠ م في دورق سوكسلت سعته ٢٥٠ سم معلوم الوزن .

٣ ــ تركب أجزاء جهاز سوكسلت الثلاثة وتوضع العينة علي حمام مائي لمدة ٦ ــ ٨ ساعات وبحيث يتم تفريغ المذيب من جسم الجهاز عن طريق عمل سيفون كل ٧ ــ ٨ دقائق .

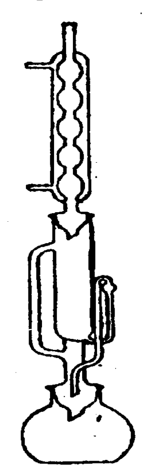
٤ ــ بعد انتهاء المدة يرفع الكستبان من الجزء الوسطى ويستمر بتبخير المذيب وتكثيفة بواسطة المكثف في الجزء الوسطي حتى انتهاء المذيب الموجود بدورق الاستخلاص حيث يوضع الدورق في فرن علي درجة ١٠٥ م لمدة ساعة ثم يبرد ويوزن ويكون الفرق بين وزن الدورق وما به من مادة دهنية بعد التجفيف ــ وزن الدورق فارغ هو وزن الزيت المستخلص الذي يمكن أجراء التجارب التالية عليه :

١ ــ معرفة متوسط الوزن الجزئي وذلك بإجراء تجربة لمعرفة رقم التصبن

٢ ــ معرفة درجة التشبع بعمل الرقم اليودى

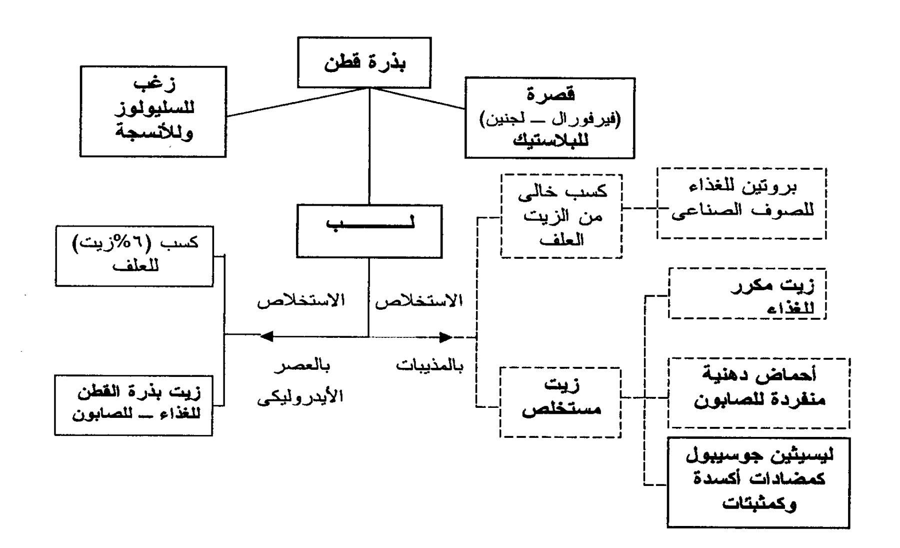
٣ ــ معرفة درجة الانصهار .

جهاز سوكسلت لتقدير المستخلص الدهني



٢ – درجة النقاوه

وتتم بخلط العينة المسحوبة جيدا ثم تجزئ ويستبعد النصف بطريقة عشوائية ويخلط النصف الباقي جيدا ثم يؤخذ وزنة ١٠٠ جم بطريقة عشوائية ثم يجرى الاختبار باستبعاد كل الشوائب الموجودة وكذلك الحصي والأتربة وقطع النباتات ويستبقي في العينة السليمة البذور الممثلة لنوعية النبات فقط وتوزن البذور السليمة الناتجة وتحسب نسبة النقاوه المئوية بالنسبة للكمية المأخوذة للاختبار (وزن العينة الأصلية قبل استبعاد الشوائب)



تخطيط للعمليات التى تتم عند استخلاص الزيت من بذرة القطن

٣- تقدير نسبة البروتين

تعتبر الطريقة الشائعة لتقدير البروتين هي طريقة كلداهل وهذه العملية تتم في ثلاث خطوات وهذه الخطوات هي الأساس في التقدير وهي :

أ- الهضم

ب- التقطير

ج- المعايرة

أ- الهضم

والمقصود بعملية الهضم هو تكسير الروابط الببتيدية بين جزيئات الأحماض الأمينية التى تعتبر الوحدات البنائيه للبروتين ويحول النيتروجين الموجود بالعينة إلي صورة غير عضوية يكون من اليسير إجراء التقدير الكمي لها كيميائيا بالطرق البسيطة حيث يتم تحويل النيتروجين إلي أمونيا بالغليان مع حامض كبريتيك ٩٨ % علي الأقل وفي وجود عوامل مساعدة تساعد علي سرعة التفاعل والأمونيا المتكونة يتم تثبيتها بتفاعلها مع الحامض فيتكون كبريتات أمونيوم .

وتتم عملية الهضم في الخطوات التالية :

١ - يتم وزن ١ جم من العينة المطحونة والمجهزة وتوضع في الأنبوبة الخاصة بالجهاز ثم يضاف عليها ١٠ جم كبريتات بوتاسيوم كعامل مساعد لعملية الهضم + ٠١ , جم سيلينوم + ٢٠ سم حامض كبريتك مركز .

٢ ـ تجهز أنبوبة خاصة بالبلانك يوضع بها ١ سم ماء مقطر وتضاف كل الكمياويات التى أضيف لأنبوبة العينة ويوضع بالأنابيب الفارغة ٢٠ سم حامض كبريتك لكل أنبوبة في حالة عدم احتوائها علي عينات .

٣ ـ بعد وضع العينة والبلانك وتزويد الأنابيب الفارغة بالحامض يوضع الجزء الخاص بالتكثيف فوق الأنابيب ويثبت بإحكام ويشغل سخان الجهاز وتشفط الغازات والأبخرة المتصاعدة عن طريق تشغيل طلمبة فاكيوم مائية

حيث يتم التخلص منها مع مياه الشفط في أحواض الصرف أو طلمبة فـلكيوم عادية وترفع حرارة السخان تدريجيا لتحاشي الفوران وتستمر عملية الـهضم حتى التخلص من التفحم واللون الأسود لزرات الكربون الناتجة عن احـتراق وهضم العينة حيث تكون العينة في نهاية الهضم رائقة تماما وشفافة بعد ذلك يتم فصل السخان وتترك العينة لتبرد .

٢ ــ خطوة التقطير

في خطوة الهضم يتم تحويل وتثبيت الأمونيا بتفاعلها مع الحـــامض حيــث تتكون كبريتات أمونيوم وفي هذه الخطوة (التقطير) تضاف للعينة محلــول أيدروكسيد صوديوم حيث تتفاعل مع كبريتات الأمونيوم مكونة أمونيا التـــى تقطر إلي دورق يحتوى علي حامض بوريك حيث يتفاعل مع الأمونيا مكونا بورات أمونيوم .

أمونيا + حامض بوريك ⇌ بورات أمونيوم (أمونيــوم$^{+}$ + بــورات$^{-}$)

وتتم خطوة التقطير كما يلي :

١ ــ يفتح جزء التقطير الخاص بالجهاز قبل الاستعمال لمدة دقيقة ثم تفتـــح مياه التبريد الخاصة والمتصلة بالجهاز ثم يتم دفع الهواء بالمفاتيح الخاصـــة بالجهاز داخل الوعاء المحتوى علي الماء المقطر والصودا .

٢ ــ يوضع علي كل أنبوبة (الأنبوبة المحتوية علي العينة والمحتوية علـــي البلانك ٤٠ سم ماء مقطر) .

٣ ــ ثم توضع أنبوبة العينة في الجزء المخصـــص لـــها بجـــهاز التقطـــير ويضاف إليها ٦٠ سم محلول أيدروكسيد صوديوم ٣٢ ــ ٣٥ % بواســـطة مفتاح الجهاز الخاص بإضافة الصودا ويضبط الوقت اللازم لإتمام التقطـــير ويكون ٣ دقائق علي الأقل ويتم التأكد من وضع مفتاح التخلص من النفايات والبقايا بأن تكون علي وضع No أو Yes حسب طريقة التخلص منه

٤ ــ يوضع دورق مخروطي ٢٥٠ سم محتويا علي ٦٠ سم حامض بوريـك ٢ % علي أن تكون أنبوبة التقطير مغموسة تحت سطح الحامض بالدورق ثم يضغط علي مفتاح التشغيل ويستمر في التقطير المدة المقررة .

ج- خطوة المعايرة

بعد انتهاء التقطير تتم معايرة العينة بحامض أيدروكلوريـــك ١ , . عيـــاري حيث يتم تعيين البورات المتكونة بمعايرتها بالحامض ١ , . عياري حيـــــث يلزم جزئ من حامض الأيدروكلوريك لكل جزئ من الأمونيـــا ونظـــرا لأن المحلول عند نقطة التعادل يحتوى علي حامض بوريك وكلوريد أمونيوم فـإن الأس الأيدروجيني يكون بين ٥ ــ ٦ لذلك يستخدم دليل مزدوج من ميثيـــل رد + ميثيل بلو والمعادلة التالية توضح ذلك .

بورات$^{-}$ أمونيوم$^{+}$ + يد$^{+}$ كل$^{-}$ $\rightleftharpoons$ حـــامض بوريـــك + كلوريـــد أمونيوم يعاير البلانك بعد التقطير بنفس أسلوب العينة وتحسب النسبة .

الحساب = (ع- ب) × عيارية الحامض × ١٤ × ٦,٢٥ × ١٠٠
الوزنة × ١٠٠٠

حيث أن ع = سم الحامض المستخدم في معايرة العينة .

ب= سم الحامض المستخدم في معايرة البلانك

ملحوظة : يحتوى البروتين علي كمية ثابتة تقريبا مـــن النيـــتروجين تقـــدر بحوالي ١٦ % وتستخدم هذه الحقيقة في حساب نسبة البروتين فنضـــــرب محتوى المادة من النيتروجين × ٢٥ , ٦ ويسمي الـــبروتين المعيـــن بـــهذه الطريقة في الحساب بالبروتين الخام .

سادسا : تحليل حامض الكبريتك المدخن (الأوليوم)

من أهم عمليات التعادل تلك الخاصة بتحليل حمـــــض الكـــبريتيك المدخـــن (الأوليوم) وهذه المادة عبارة عن محلول ثالث أكسيد الكبريت (كـــب أ ٣)

في كبريتات الأيدروجين أى حمض (يد٢ كب أ ٤) وفي حالة عدم وجـــود مواد أخرى يجرى التحليل بإذابة وزن معين من العينة في الماء ثم معاملتــها بمحلول قلوى معلوم عياريته ونوضح ذلك بالآتي :

ـــ عينة من حامض الكبريتيك المدخن وزنها ١ جم أذيب في المـــاء ولــزم لمعادلتها ٢١,٤١ سم من محلول ص أ يد ١ عياري ما هي النسبة المئويـــة لكل من مكونات الحمض ولحل هذه المسألة يتبع ما يلي :

بإذابة الأوليوم يتحد كب أ ٣ مع كمية من المـــاء مكونـــات يـــد ٢ كـــب أ ٤ وبحساب النسبة المئوية الكلية علي أساس حمض كـــبريتيك نجــد أن هــذه تساوى

$$\frac{٢١ , ٤١ \times ١ \times ٠٤ , ٤٩ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times ١}$$

أى = $\frac{\text{عدد سم القلوى} \times \text{عياريته} \times \text{الوزن المكافئ للحامض} \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times \text{الوزنة}}$ = ١٠٥ %

المخلوط الأصلي يحتوى علي (كب أ ٣ + يد ٢ كب أ ٤ = ١٠٠ %

الفرق ٥ % ناتج عن اتحاد الماء مع كب أ ٣ (كب أ ٣ + يد٢ أ = يد ٢ كب أ ٤)

٥ × $\frac{\text{كب أ}_٣}{\text{يد}_٢ \text{ أ}}$ = ٢ , ٢٢ % كب أ ٣

% يد٢ كب أ ٤ = ١٠٠ ــ ٢ , ٢٢ = ٨ , ٧٧ % يد٢ كب أ ٤

وبالنسبة لحامض الكبريتيك المركز غير المدخن فتحليلة لا يختلف كثيرا عن المدخن سوى استبعاد كب أ ٣ من وجوده في الحامض المركز ويكون نفـــس التحليل بالخطوات السابقة ويحسب كما يلي =

$\frac{\text{عدد سم ص أ يد} \times \text{عيارية ص أ يد} \times ٤٩ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times \text{الوزنة}}$ = % يد ٢ كب أ ٤

سابعا : تحليل حمض الفوسفوريك

يتأين حمض الفوسفوريك علي ثلاثة خطوات وفي عملية تعادل هذا الحمض مع قلوى مثل أيدروكسيد الصوديوم بحيث تستبدل ذرة الأيدروجين الأولي (أى أيون واحد من أيونات الهيدرونيوم تتكون فوسفات أحادى الصوديوم ($Na\ H_2\ Po_4$) وعند هذه النقطة يتغير لون الدليل برتقالي الميثايل أو بروموكريزول جرين وعندما يحدث التعادل بين حمض الفوسفوريك وأيدروكسيد الصوديوم بحيث يستبدل أيوني أيدروجين لتكوين فوسفات ثنائي الصوديوم $Na_2H\ Po_4$ يتغير لون الدليل فينولفثالين .

ومن الواضح إذا استعمل محلول ص أ يد معلوم العيارية لمعادلة ٢٥ سم من محلول حامض الفوسفوريك في وجود دليل ميثيل أورانج ثم أضيف الدليل فينولفثالين إلي نفس المحلول لتكملة التعادل فإن الحجم الذي يستهلك من القاعدة حتى نقطة الميثيل أورانج يساوي الحجم الذي استهلك من ص أ يد من نقطة الميثيل أورانج حتى نقطة الفينولفثالين .

وليس من الممكن عمليا إجراء التعادل بطريقة مباشرة بين حمض الفوسفوريك وأيدروكسيد الصوديوم لتكوين فوسفات ثلاثي الصوديوم ($Na_3\ Po_4$) لأن المركب الأخير يتحلل مائيا بدرجة كبيرة ومن الواضح أن التخلص من أيون الفوسفات (PO_4) بالترسيب يجعل هذا الأيون علي حالة غير قابلة للتحليل المائي ويمكن في هذه الظروف تقدير حامض الفوسفوريك باعتباره حمض ثلاثي القاعدية ولإجراء ذلك يضاف كلوريد الكالسيوم بكمية كبيرة لترسيب الفوسفات أما تعادل حمض الفوسفوريك لتكوين فوسفات ثلاثي الصوديوم فلا يمكن أجراؤه عمليا بالطريقة المباشرة نظرا لعدم توفر الدليل المناسب ولتقدير تركيز حامض الفوسفوريك يقدر بأخذ وزنه ٥ , ــ ١ جم وتذاب في ٥٠ سم ماء مقطر ويضاف دليل ميثيل أورانج ويعادل بمحلول أيدروكسيد صوديوم ٠,١ عياري حتى يتغير لون الدليل في الوسط فيضاف دليل فينولفثالين ويستمر في المعايرة بمحلول أيدروكسيد الصوديوم حتى ظهور لون وردى وتؤخذ القراءة وتحسب نسبة حامض الفوسفوريك كما يلي

= عدد سم ص أ يد × عيارية ص أ يد × ٤٩ × ١٠٠
١٠٠٠ × الوزنة

ويحضر حمض الفوسفوريك (أو حمض الأرثوفوسفوريك) بإضافة خامس أكسيد الفوسفور باحتراس إلي الماء المقطر ثم غلي المحلول الناتج

فو $_{٢}$ أ $_{٥}$ + ٣ يد $_{٢}$ أ ⟵ ٢ يد$_{٣}$ فو أ $_{٤}$

ويحضر في الصناعة بمعالجة رماد العظام (فوسفات الكالسيوم) بحمض الكبريتيك متوسط التركيز (٤٥ ــ ٥٠ %)

كا $_{٣}$ (فو أ $_{٤}$) $_{٢}$ + ٣ يد $_{٢}$ كب أ $_{٤}$ = ٢ يد$_{٣}$ فو أ $_{٤}$ + ٣ كاكب أ $_{٤}$

ثم تفصل كبريتات الكالسيوم كاكب أ ٤ بالترشيح ويبخر الحمض حتى يصير قوامه شرابيا وتركيزه ٨٥ % ، ويمكن تحضيره علي هيئة بلورات متميعة تنصهر عند درجة ٣٨,٦ م وحمض الفوسفوريك ثلاثي القاعدية فله ثلاثة أملاح صوديومية كما سبق ذلك .

ثامنا : حامض الستريك

يحسب الوزن بالجرام من حامض الستريك إذا عرف عدد مكافئاته التى تتفاعل مع المليلتر الواحد من محلول أيدروكسيد الصوديوم ١ , . عياري أى أن عدد مكافئات ص أ يد التى توجد في المليمتر الواحد من محلولها يساوى عدد مكافئات حامض الستريك وعلي ذلك يمكن حساب قيمة (هــ) التى تتعلق بتقدير الوزن المكافئ لحامض الستريك إذا علمنا أن الرمز الكيميائي لحامض الستريك كما يلي :

ك يد$_{٢}$ ــــ ك أ أ يد
يدأ ــك ــــ ك أ أ يد
ك يد ٢ ــــ ك أ أ يد

أى (ك $_{٦}$ يد $_{٨}$ أ $_{٧}$)

وبذلك يعتبر حامض الستريك من الأحماض ثلاثية القاعدية لأن الجزئي يحتوى علي ثلاثة مجموعات كربوكسيلية (ك أ أ يد) $_{٣}$ أى أنه عند تعادله تماما تكون هــ = ٣

وزن حمض الستريك بالجرام / لتر = العيارية × الوزن المكافئ

وزن حمض الستريك بالجرام / ١ سم = العيارية × الوزن المكافئ
١٠٠٠

أى = ١ , ٠٤ × ٦٤ , ٦٤ = ٠٠٦٤ , جرام
١٠٠٠

وبذلك يمكن تقدير تركيز (النسبة المئوية) لحامض الستريك كما يلي

تؤخذ وزنة من الحامض من نصف ــ١ جرام وتذاب في ٥٠ سم ماء مقطر متعادل ويستخدم دليل الفينولفثالين وبعد تمام الذوبان تعاير العينة بمحلول أيدروكسيد صوديوم ١ , . عياري حتى ظهور لون وردى فاتح وتحسب النسبة المئوية لحامض الستريك في العينة

الحساب = عدد سم ص أ يد × عيارية ص أ يد × ٦٤ × ١٠٠ = حامض الستريك %
١٠٠٠ × وزن العينة

الأيدرومترات : Hydrometers

تستخدم الأيدرومترات في قياس الوزن النوعي وكذلك تركيز المحاليل السكرية والملحية أو ما شابهها . والأيدرومترات عبارة عن أنبوبة زجاجية مسدودة الطرفين ــ أحد الطرفين يحتوى بداخله علي تدريج لبيان الوزن النوعي أو تركيز المحلول المراد قياسه بحيث يتناسب هذا التدريج مع المادة الذائبة أما الطرف الأخر السفلي فيحتوى علي انتفاخ كبير يحتوى علي الهواء فقط يلية انتفاخ صغير في نهاية الطرف السفلي يحتوى علي أثقال من الزئبق أو كرات الرصاص أو سبيكة معدنية معينة وذلك كي تساعد الأيدرومتر علي أن يظل في وضع رأسي عند غمرة في السائل المراد اختباره .

نظرية عمل الأيدرومترات

يعتمد استخدام الأيدرومترات علي أساس قانون الطفو لأرشميدس والتي تنص علي أنه إذا طفا جسم فوق سطح سائل فإن وزن السائل المزاغ بالجزء المغمور يساوى وزن الجسم كله أو بمعنى أخر أن الجسم الصلب المعلق في سائل ما يلاقي قوة دفع من أسفل إلي أعلا تساوى وزن السائل المزاغ .
وعلي ذلك فإنه عند وضع هذا الجسم ذو الوزن الثابت في سائل ما فإنه يغطس إلي العمق الذي يكون فيه وزن الماء المزاغ مساويا لوزن الجسم نفسه .
وعلي هذا الأساس يعتمد عمل الأيدرومترات المختلفة سواء منها ما يقيس الوزن النوعي مباشر (ومن الجداول الخاصة يتم استخراج التركيز المقابل لها أو تلك التى تقيس التركيز المئوى للسكر أو الملح في المحلول مباشرة .

وعلي ذلك فإنه إذا طفا الأيدرومتر في عدة سوائل مختلفة التركيز علي انفراد فإنه يزيغ في كل هذه السوائل المختلفة أوزانا متساوية دائما ومساوية لوزن هذا الجسم مع اختلاف أحجام السوائل المزاغة في كل حالة بشرط تساوى درجات الحرارة في هذه السوائل أى أنه إذا غمر الأيدرومتر في سائلين مختلفي الكثافة فإن مقدار ما يغمر من الجسم في كل منهما يختلف باختلاف كثافة السائل الذي يطفو الأيدرومتر فوق سطحه ومن المعروف أن كثافة أى محلول تعتمد علي تركيزه ــ حيث يزداد الجزء المغمور من الجسم الطافي كلما قلت كثافة السائل بينما يقل هذا الجزء المغمور كلما زادت الكثافة للسائل وفي حالة تساوى كثافة سائلين فإن الأيدرومتر ينغمر في كل منها بمقدار متساوى مع تساوى وزن وحجم السائل المزاغ للسائلين كما يتضح من القانون التالي :

وزن الجسم الطافي = وزن السائل المزاغ = الحجم × الكثافة .

فكلما زادت الكثافة قل الحجم وزاد الوزن للسائل المزاغ .

وعلي ذلك فإنه عند استخدام الأيدرومتر لقياس كثافة محلول سكرى وآخر ملحي متساويان في التركيز فإن الأيدرومتر ينغمس بمقدار أكبر في حالة المحلول السكرى بينما ينغمر بمقدار أقل في المحلول الملحي رغم تساوى التركيز في كل منهما وذلك بسبب اختلاف الكثافة في كلا منهما . وبالرغم من أن قياس كثافة وتركيز المحاليل بواسطة الأيدرومترات لا تعطي نتائج دقيقة إلا أنها تستعمل بكثرة في كثير من المجالات وذلك للأسباب التالية :

١ ــ أنها تعتبر من الطرق السريعة السهلة الاستعمال والتى لا تحتاج لخبرة كبيرة .

٢ ــ يمكن أن تحقق الغرض من استخدامها وعلي ذلك فإنه يمكن الاكتفاء باستخدامها في كثير من العمليات التجارية .

٣ ــ يمكن استخدام الأنواع المختلفة من الأيدرومترات في قياس الوزن النوعي أو التركيز مع إمكان تحويل قراءات الوزن النوعي إلي ما يقابلها من التركيز المئوى أو العكس وذلك من خلال جداول خاصة أو علاقات رياضية

أهم الشروط والعوامل الواجب مراعاتها عند استخدام الأيدرومترات :

١ ــ يجب أن يكون المحلول المختبر متجانسا تماما ــ وعلي ذلك يلزم مزج وتقليب المحلول جيدا .

٢ ــ أن يكون المحلول المختبر صافيا وخالي تماما من الشوائب أو المواد الصلبة العالقة التى قد تعوق حركة الأيدرومتر وتؤثر بالتالي في قراءته .

٣ ــ أن يكون المخبار الزجاجي المستعمل في القياس ذو طول مناسب كما يجب أن يكون المخبار والأيدرومتر نظيفين وجافين حتى لا يتأثر تركيز المحلول المختبر

٤ ــ يلاحظ عند إضافة المحلول أن يراعي إمالة المخبار بزاوية قدرها ٤٥ م ثم يسكب المحلول ببطئ علي الجدار وذلك حتى لا تتكون فقاقيع هوائية بداخله مما يؤدى إلي رفع الأيدرومتر عن وضعه الحقيقي أو تتكون رغاوى

علي السطح تعوق عملية القياس وبالتالي تـــؤدى إلـــي خطـــأ فـــي قـــراءة الأيدرومتر .

٥ ـــ يلاحظ عند وضع الأيدرومتر في المخبار المحتوى علي المحلـــول أن يكون الأيدرومتر في منتصف المحلول ولا تؤخذ القراءة إذا كـــان ملاصقـــا لجدار أو قاع المخبار .

٦ ـــ تؤخذ قراءة الأيدرومتر المقابلة للتقعير السفلي للسائل وليس من عنـــد نقطة التقاء السائل بالإناء بتأثير الجذب السطحي .

٧ ـــ يجب أن يكون المخبار في وضع أفقي تماما وتؤخذ القراءة بعد التـــأكد من ثبات حركة الأيدرومتر .

٨ ـــ أن يتم تدوين درجة حرارة المحلول وقت القياس ثـــم تعديـــل قـــراءة الأيدرومتر إذا اختلف درجة حرارة المحلول المختبر عن الدرجة التـــى درج عليها الأيدرومتر .

٩ ـــ في حالة قياس الوزن النوعي أو تركيز المحاليل المحتوية علي غازات كالمياه الغازية فإنه يجب تسخينها لدرجة الغليان لطرد الغازات الذائبة بها ـــ وبعد أن يبرد المحلول يمكن استخدام الأيدرومترات في عملية القياس حيـــث ان وجود تلك الغازات تتسبب في رفع الأيدرومتر عـــن وضعـــه المناســـب وبالتالي زيادة قراءته عن الحقيقة .

١٠ ـــ عند استخدام أيدرومترات الوزن النوعي في قياس تركيز المحـــاليل يجب تحويل قراءات الوزن النوعي إلي ما يقابلها مـــن درجـــات التركـــيز المئوى من خلال العلاقات الرياضية أو الجداول الخاصة بذلك .

أنواع الأيدرومتر المستخدمة في قياس كثافة وتركيز المحاليل :

١ ـــ أيدرومترات الكثافة النوعية أو الوزن النوعي .

٢ ـــ أيدرومترات لتقدير درجة تركيز المحاليل السكرية مباشـــرة وتشـــمل أيدرومترات البالنج Baling والبركس Brix .

٣ ــ أيدرومترات تقدير درجة تركيز المحاليل الملحية ومنها البومية Baume والسالوميتر Salometer .

٤ ــ أيدرومترات تقدير درجة تركيز الكحول في المحاليل الكحولية ومنها أيدرومتر ترالز Tralls ويهمنا منها في هذا المجال رقم ١ ، ٣ .

أولا : أيدرومترات الكثافة النوعية

وهي مدرجة علي درجة ٦٠ فهرنهيتي (٦ , ١٥ م) غالبا ويوجد منها نوعين هما :

أ ــ أيدرومترات تقدير الوزن النوعي للمحاليل التى تقل قيمة وزنها النوعي عن الواحد الصحيح مثل المحاليل الكحولية والزيوت المختلفة ــ وهذه الأيدرومترات يتم تدريجها من أسفل إلي أعلا .

ب- أيدرومترات تقدير الوزن النوعي للمحاليل التى تزيد قيمتها عن الواحد الصحيح وتستخدم هذه الأيدرومترات في تقدير الوزن النوعي للمحاليل السكرية والملحية والشراب والعصائر وهذه الأيدرومترات مدرجة من أعلي إلي أسفل .

وبتقدير الوزن النوعي بواسطة أيدرومترات الوزن النوعي يمكن معرفة ما يقابلها من درجات التركيز المئوية لكلا من السكر أو الملح في محاليلها فبالنسبة لمحلول سكرى تركيزه ١٠ % وآخر تركيزه ٢٠ % تكون الكثافة النوعية للأول ١, ٠٣٩٩٨ والثاني ١,٠٨٢٩

ثانيا : أيدرومترات تقدير درجة تركيز المحاليل الملحية

وتقوم هذه الأيدرومترات بتقدير درجة تركيز المحاليل الملحية وتتضمن أيدرومترات البومية والسالوميتر .

١ ــ أيدرومتر البومية Baume :

يبين هذا الأيدرومتر النسبة المئوية للملح في المحاليل الملحية مباشرة .

فالمحلول الملحي الذي تركيزه ١٥ بومية هو عبارة عن محلول ملحي تركيزه ١٥ % ملح ويلاحظ عند استخدام أيدرومتر البومية أن تدريج أيدرومتر البومية يبدأ من الصفر إلي ٥ , ٢٦ حيث أن درجة تشبع الماء بالملح علي درجة الحرارة العادية هي حوالي ٥ , ٢٦ جرام ملح لكل ١٠٠ جرام محلول ملحي وتزيد هذه النسبة قليلا بارتفاع درجة الحرارة حتى تصل إلي ٤ , ٢٨ % علي ١٠٠ م وبتبريد المحلول تترسب الكمية الزائدة من الملح ويعود إلى التركيز قبل رفع درجة الحرارة .

٢ ـ أيدرومتر السالوميتر Salometer :

كما سبق قوله فإن درجة تركيز الملح في المحلول الملحي المشبع هي ٥, ٢٦ بومية أى ٥ , ٢٦ % ويقوم أيدرومتر السالوميتر بالقياس المباشر للنسبة المئوية لدرجة تشبع المحلول الملحي بكلوريد الصوديوم وهو مدرج من أعلا الساق بدرجة الصفر وتنتهي بالتدريج ١٠٠ في أسفل الساق .

والأساس في هذا الأيدرومتر أن قراءة ١٠٠ سالوميتر تعني أن المحلول درجة تركيز الملح به ٥ , ٢٦ % .

أى بمعنى أخر أن كل ١٠٠ سالوميتر تمثل ٥ , ٢٦ درجة مئوية أى أن كل ٤ يقابلها ٠٦ , ١ درجة مئوية وللتقريب يعتبر أن كل ٤ سالوميتر تساوى ١ بومية أى ١ % ملح وعلي هذا يدل صفر التدريج علي أن المحلول المختبر ماء مقطر كما تدل درجة ١٠٠ سالوميتر علي أن المحلول الملحي مشبع تماما بكلوريد الصوديوم أى يدل علي وجود ٥ , ٢٦ جرام ملح كلوريد الصوديوم في كل ١٠٠ جرام محلول ملحي .

مثال :

لحساب درجة البومية لمحلول ملحي قراءة السالوميتر له ٣٢ فإن كلى ١٠٠ سالوميتر يقابلها ٥ , ٢٦ درجة بومية .

كل ٣٢ سالوميتر يقابلها س

درجة البومية للمحلول الملحي = ٣٢ × ٥ , ٢٦ = ٤٨ ,٨بومية=٤٨ ,٨%
١٠٠

ويلاحظ أنه يمكن استخدام أيدرومتر السالوميتر في تقدير درجـــات تركـــيز المحاليل السكرية عن طريق تحويل درجات السالوميتر إلي ما يقابلـــها مـــن درجات البومية ثم تحويل الأخيرة إلي ما يقابلها من درجات البالتج أى إلـــي نسب مئوية للسكر في المحلول .

ملحوظة :

يمكن ضبط ميزان كثافة بومية (بومي) بأن نضع ١٥ جرام ملح طعام نقي ونذيبها في ٨٥ سم ماء مقطر في درجة ١٥ وهذا المحلول يعتبر في درجـة ١٥ بومي ويدرج المقياس البومي علي هذا الأساس مبتدئا من نقطة الصفـــر في الماء ب ١٥ درجة ثم يقسم نزولا وصعودا حتى نصل به إلي درجة ٥٠ أو ٧٠ درجة بومي حسب الاحتياج .

تاسعا : تحليل كلوريد الصوديوم

يستخدم في كثير من العمليات الصناعية في الزيوت والصابون ففي الزيوت يستخدم عند عمليات تكرير الزيوت بالصودا فعند عملية الشطف بالماء قد يحدث تكوين املشن (مستحلب) من الماء والزيت ويستدعي الأمر فصل الزيت عن الماء المستخدم في الغسيل لتقليل فاقد الزيت وعند ذلك يضاف الملح في صورة محلول ملحي أو بالرش علي سطح حلل التعادل لعزل الماء وفصله عن الزيت أما في صناعة الصابون فيستخدم في عملية العزل وتقليل محتوى الصابون من القلوى الحر وإلي هنا يجب أن نشير إلي كيفية إجراء هذه العملية في الصابون تحت اسم **(نظرية عملية التمليح)**

عملية التمليح هي بحق عملية هامة جدا تستدعي الالتفات والعنايـــة الزائـــدة فالغرض منها الحصول علي صابون نقي خالي مما هو عالق بالمواد الدهنية أو القلوى من شوائب ومواد غريبة فضلا عن عزل الماء الزائـــد الموجـــود

بالغراء وكذلك الجليسرين الذي كان موجودا بالمواد الدهنية قبل عملية التعسيل والتسوية فضبط كمية الملح اللازم إضافتها والحصول علي درجة التركيز الخاصة في المحلول للغراء في الحلة لحصول العزل المطلوب يتطلب دراية فنية مع مران طويل لأنه إن كانت كمية الملح المضافة أقل من الكمية اللازمة للعزل فسيبقي بعض الصابون عالقا بالمحلول السفلي وإن كانت كمية الملح المضافة أكثر من اللازم لعملية العزل يبقي بعض المحلول السفلي بما فيه عالقا بالصابون .

وتتلخص هذه العملية بإضافة ملح الطعام علي شكل ملح أو محلول الملح مختلف الدرجات وذلك بالرش علي سطح الحلة (الغراء) بعد تمام العملية الأولي تدريجيا مع الغلي والتقليب حتى يحصل العزل والانفصال ونشاهد أن الحلة التى كانت تحتوى علي مادة جلاتينيه واحدة ممتزجة متجانسة (الغراء) صارت بعض إضافة الملح أو محلوله أى بعد التمليح عند درجة التركيز الخاصة تحتوى علي طبقتين أو مادتين وهي عبارة عن حبيبات تطفو علي سطح الحلة وتحتها محلول في أسفل الحلة فإذا ما تركت الحلة للراحة مدة كافية تجمع الصابون النقي (الحبيبات) في الحلة . وأما المواد الأخرى جميعها فتبقي في المحلول الذي يوجد في الطبقة السفلي في الحلة ..

ولنأتي للتفسير الكيميائي لعملية التمليح :

الغراء عبارة عن ملح صوديوم الأحماض الدهنية ذائبا مشبعا في الماء فإذا ما أضيف إليه ملح الطعام أى ملح صوديومي أيضا فهذه الإضافة تزيد كمية أيونات الصوديوم الموجودة في المزيج عند حد التشبع ويتسبب عن ذلك عزل ملح الأحماض الدهنية (الصابون) عن الماء الذي كان ذائبا فيه وحيث أن كثافته أخف من المحلول فيطفو علي سطح الحلة ويبقي المحلول أسفلها فتأثير الملح في هذه الحالة عبارة عن سحب الماء الزائد من الصابون النقي وهذه الحالة يماثلها الكثير من العمليات الكيميائية التى يستعمل فيها الملح

لسحب الماء من المواد التى لا تذوب في الماء الملحي ويضاف الملـــح فـــي حالته الطبيعية بالرش أو كمحلول في درجـــة ١٠ ـــ ١٥ بوميـــة ويتـــم إجراء التحاليل الآتية :

١ ـــ تقدير نسبة الرطوبة

٢ ـــ تقدير نسبة الشوائب العالقة

٣ ـــ تقدير نسبة كلوريد الصوديوم .

وقد تم ذكرها من قبل وسنذكر كيفية تقدير نسبة كلوريد الصوديـــوم فـــي الملح الوارد .

١–تسحب العينة وتخلط جيدا ثم يؤخذ منها وزنة من نصف – ١ جرام فـــي دورق سعة ٢٥٠ سم ثم تذاب في ٥٠ سم ماء مقطر .

٢ ـــ يضاف ١ سم من دليل كرومات البوتاسيوم ٥ % ثـــم تعـــاير العينـــة بمحلول نترات الفضة ١ , . ـــ عياري حتى ظهور لون أحمر طوبي (بداية تغيير اللون من الأصفر للأحمر) وتؤخذ قراءة السحاحة .

الحساب = عدد سم نترات الفضة × عيارية نترات الفضة × ٤٦ , ٥٨ × ١٠٠ = كلوريد الصوديوم%

١٠٠٠ × الوزنة

قد تجرى تجربة بلانك للتأكد من نقاء الماء والكواشف من كلوريد الصوديوم وفي هذه الحالة تطرح الكمية التى يأخذها البلانك من ســـنتيمترات نـــترات الفضة من الكمية التى استخدمت من نترات الفضة في معايرة العينة وتحسب النسبة علي الفرق الناتج بتكملة الحساب حسب ما جاء بالمعادلة الحسابية .

عاشرا : تحليل سيلكات الصوديوم

استخدامات سيلكات الصوديوم :

١ ـــ كمواد مالئة ومنظفة : في صناعة الصابون والمنظفات الصناعية .

٢ ــ كمادة مساعدة علي الصهر : كما في صناعة الخزف والصيني وأسياخ اللحام

٣ ــ كمادة صامدة لنفاذية الماء والرطوبة في صناعة المعلبـــات والأعمــدة الخرسانية غير المنفذة للرطوبة والماء وفي حفظ البيض .

والمجال هنا للاستخدام هو استخدامها كمواد مالئة للصـــابون والمنظفــات الصناعية وتصنف سليكات الصوديوم تبعا لنسبة القلوية الكلية إلي مجمـــوع السيلكا الذائبة إلي أ- صنف متعادل تكون فيه نسبة القلوية الكلية إلي مجموع السيلكا الذائبة ١ : ٢ ,٣ ± ٠,٢

ب- صنف متوسط القلوية تكون نسبة القلوية الكلية إلي مجمـــوع الســـليكا الذائبة ١ : ٦ , ٢ ± ٢ ,

ج- صنف قلوى تكون فيه نسبة القلوية إلي مجموع السليكاالذائبة١: ٢± ٢,

وهذه الأصناف الثلاثة أما ان تكون في حالة صلبة علي هيئـــة مســـحوق أو علي حالة محلول مائي لزج غليظ القوام نصف شفاف عديم اللون خالي مـــن الشوائب .

التحاليل التي تجرى على سليكات الصوديوم

أ ــ درجة البومية والوزن النوعي في الصنف ١ ، ٢ من ٣٨ ، ٤٢ بوميــة وفي الصنف ٣ ما بين ٤٨ ــ ٦٠ بومية

الأدوات المستخدمة في هذا الاختبار :

هيدرومتربومية

مخبار قطره أكبر من قطر الهيدرومتر

حمام مائي لضبط درجة الحرارة عند ٥ , ١٥ م

طريقة العمل :

توضع في مخبار الهيدرومتر كمية من السيلكات كافية لأن يظل الهيدرومتر مغمور في المحلول ثم يوضع الهيدرومتر بحيث يكون في وضع رأسي علي

درجة ٥ , ١٥ م بعيد عن الجدران تماما ويدفع الـــهيدرومتر بحيــث يظـــل الجزء العلوى نظيفا خالي من المحلول حتى لا تتغير القراءة ويحدث خطــــأ في التقدير وتزال أى فقاقيع هوائية قد تكون في الوســـــط وعندمـــا يســـتقر الهيدرومتر ويصبح ساكنا تؤخذ القراءة التي تكـــون فـــي مســـتوى النظــر ومساوية لسطح السائل وتعطي هذه القراءة درجة البومية وكذلـــك الـــوزن النوعي عند التدريج الثاني الخاص بتدريج الوزن النوعي .

ب ـ تقدير السليكا الكلية القابلة للذوبان

١ ـ يوزن بدقة ٣٠ جم من المادة وتذاب في ماء حديث الغلي ثـــم يرشـــح وتغسل الورقة بماء مغلي حديثا ثم ينقل ناتج الغسيل إلـــي دورق معيـــاري ٥٠٠ سم ويخفف حتى العلامة وبذلك يكون كل ١ سم مـــن هـــذا المحلـــول يحتوى علي (٠٦ , جرام) من السليكات الذائبة .

٢ ـ يوضع ٥٠ سم من المحلول المجهز (٣ جم) تقريبا من السيلكات فـــي طبق صيني سعة ١٥٠ سم ويضاف ٢٥ سم حامض أيدروكلوريـــك مركـــز ويبخر حتى الجفاف علي حمام مائي ثم يضاف ١٠ سم حامض أيدروكلوريك مخفف ١ : ١ ويعاد التبخير للجفاف ثم تسخن الجفنة لمدة ساعة علي حمـــام رملي أو سخان علي درجة ١١٠ م لإذابة الأملاح القابلة للذوبان ويضـــاف للمتبقي ١٠ سم حامض هيدروكلوريك ١ : ١ و ٢٠ سم ماء ويسخن لمـدة ٥ دقائق ويرشح المتبقي (والذي يتكون أساسا من السيلكا) علي ورقة ترشـــيح ويغسل المتبقي بماء ساخن حتى يصير خالي من الكلوريدات ويجمع الراشـــح في طبق التبخير .

٣ـ يبخر الراشح حتى الجفاف علي حمام مائي ثم يضاف ١ ســـم حـــامض هيدروكلوريك ١ : ١ ويعاد التبخير للجفاف يسخن لمدة ساعة عند ١١٠ م ثم يضاف للمتبقي ١٠ سم حمض هيدروكلوريـــك ١ : ١ و ٢٠ ســـم مـــاء

ويسخن لمدة ٥ دقائق ثم ترشح أية سليكا قد تنفصل علي ورقـــة الترشـــيح وتغسل كما سبق ليصير الراشح خاليا من الكلوريدات

٤ ــ تنقل ورقة الترشيح بمحتوياتها إلي طبق بلاتين سبق حرقه ووزنة ثـــم يحرق في الفرن اللافح مع رفع درجة الحرارة ببطئ للتخلص من الكربـــون بعد ذلك ترفع الحرارة لمدة ١٥ دقيقة ثم تبرد وتوزن ٠

٥ ــ يضاف لمحتويات الطبق ٥ سم ماء و ٣ نقط حمض كبريتيك مركز ثـم يضاف ببطئ ١٠ سم حمض هيدروفلوريك مركز ويبخر إلي أن تتصـــاعد أبخرة حامض الكبريتيك البيضاء ويسخن الطبق بـــاحتراس للتخلـــص مـــن حمض الكبريتيك ثم يحرق علي حرارة مرتفعة ويبرد ويوزن ثـــم تحســـب النسبة المئوية بالوزن للسليكا الكلية القابلة للذوبان ٠

$$\frac{\text{أ ــ ب} \times ١٠ \times ١٠٠}{\text{و}}$$

أ = وزن الطبق بمحتوياته بعد الخطوة (٤)

ب ــ وزن الطبق بمحتوياته بعد الخطوة (٥)

و = وزن المادة المستخدمة في رقم (٢)

ج ــ تقدير أكسيد السليكون SiO_2

يعاير باستخدام محلول عياري (نصف عياري) من حمض الأيدروكلوريك مع استخدام دليل برتقالي الميثيل حتى ظهور لون التعادل وتحسب كما يلي :

$$\frac{\text{عدد سم الحامض} \times \text{عياريته} \times ٦٠,٠٦ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times \text{و}}$$

د ــ تقدير القلوية الكلية كأكسيد صوديوم Na_2O

١ – ينقل ٥٠ سم باستخدام ماصة من العينة المجهزة فـــي تقديـــر الســـليكا الكلية الذائبة ٣٠ جم / ٥٠٠ سم (أى حوالي ٣ جم) إلي دورق مخروطـــي

ويضاف ٣ نقط من دليل الفينولفثالين ثم يضاف حجم معلـــوم مـــن محلـــول حامض الكبريتيك (نصف عياري) .

٢ ــ يغلي المحلول ثم يعاير الحامض الزائد بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (نصف عياري) .

الحساب = $\frac{(أ ج - ب د) \times ٣١ \times ٥٠٠ \times ١٠٠}{و \times ١٠٠٠ \times ٥٠}$ = % أكسيد صوديوم

أ = حجم الحامض المضاف

ج = عيارية الحامض

ب = حجم الصودا اللازمة لمعادلة الحامض الزائد

د = عيارية الصودا

و = وزن المادة المستخدمة في رقم ١ في تجهيز العينة للاختبارات .

بعد تقدير أكسيد السليكون وأكسيد الصوديوم يمكن الحصول علي نسبة القلوية الكلية : أكسيد السليكون

$\frac{SiO2}{Na_2O}$ فمثلا = 1 : 2 $\frac{26\ \%}{13\ \%}$ أو $\frac{30\ \%}{13\ \%}$ = 1: 2.3

ويتفاعل محلول الصودا الكاوية مع المواد الزجاجية والفخارية ببطئ حيث تتكون سليكات الصوديوم

$$2\ NaOH + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

حادي عشر الفحم المنشط

يستخدم الفحم المنشط لزيادة كفاءة تراب التبييض في عملية تبييض الزيت والجلسرين المقطر كما أن له تأثير كبير في ازالة رائحة الجلسرين المقطـــو وتقليل اللون الأصفر والأحمر به وتوجد عدة تجارب وتحاليل تجرى علــــى الفحم الوارد ومنها :-

١-مدى قدرة الفحم على التبييض : يستخدم لذلك (دليل بروموفينول بلو)حيث يؤخذ ٠,١ جم من دليل بروموفينول بلو في ١٠٠سم محلول كحولي (كحول+ماء) ٨٠ سم ماء + ٢٠ سم كحول توضع في دورق معياري ١٠٠ سم مع التقليب .

أ) يؤخذ ٠,١ جم من الفحم المراد اختبار قدرته وكفاءته على التبيض وتوضع في دورق مخروطي ٢٥٠ سم ثم يضاف ٥٠ سم محلول كحولي ٢٠ % + ١ سم من الدليل ثم يرج محتويات الدورق لمدة ٥ دقائق ويرشح في أنبوبة نسلر ١٥٠ سم .

ب) نجهز أنبوبة نسلر أخرى للبلانك حيث يوضع بها ٥٠ سم ماء وكحول (٢٠% كحول) + ١ سم باستخدام الماصة دليل .

النتائج :- إذا كان لون أنبوبة العينة البلانك متساوي تكون درجة التبيض للفحم متوسطة إذا كان لون أنبوبة العينة أفتح تكون درجة التبيض عالية وكفاءة الفحم جيدة .

٢-اختبار القلوية أو الحموضة للفحم

أ) تزن ٥ جم فحم وتذاب في ١٠٠ سم ماء مقطر وتسخن للغليان لمدة ٥ دقائق من الغليان .

ب)ترشح العينة وتعادل باستخدام دليل فينولفثالين فاذا ظهر لون أحمر تعادل . باستخدام حامض كبريتيك $\frac{١}{١٠}$ عياري وتحسب على أساس أن الفحم قلوي كما يلي

$$\text{القلوية\%} = \frac{\text{عدد سم الحامض} \times \text{عيارية الحامض} \times ٣١ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times \text{وزن الفحم}}$$

واذا لم يظهر لون بعد اضافة الدليل يكون الفحم حامضي وتحسب الحموضة بعد معايرة المحلول باستخدام أيدروكسيد الصوديوم $\frac{١}{١٠}$ عياري وذلك حتى ظهور لون وردي

الحموضة% = $\frac{\text{عدد سم ص أ يد × عيارية ص أ يد × ٤٩ × ١٠٠}}{\text{١٠٠٠ × وزن الفحم}}$

٣- تقدير نسبة كلوريد الصوديوم في الفحم : تقدر نسبة كلوريد الصوديوم حتى لا تتأثر مواصفات الجلسرين المقطر وتخرج عن الحدود المسموحة في المواصفة (آثار) .

وتقدر باذابة ٥ جرام من العينة في ٥٠ سم ماء مقطر وتسخن للغليان ثم ترشح في دورق مخروطي ٢٥٠ سم ثم يضاف ١ سم كرومات البوتاسيوم ٥% ثم تعاير بمحلول نترات الفضة $\frac{١}{١٠}$ عياري حتى ظهور لون أحمر طوبي (بداية تغير اللون من الأصفر للأحمر الفاتح) ثم تحسب النسبة

كلوريد الصوديوم % $\frac{\text{عدد سم نترات الفضة × عيارية نترات الفضة × ٥٨,٤٦ × ١٠٠}}{\text{١٠٠٠ × (وزن العينة)}}$

ثاني عشر : مكسبات الطعم والروائح

من المواد المكسبة للطعم والرائحة ما يستخدم في المواد الغذائية ومنها ما يضاف لمواد التنظيف كالصابون والشامبو ولعل السبب في انتشار هذه المكسبات قلة المواد الغذائية الطبيعية كالمسلى الطبيعي بالنسبة لعدد سكان العالم الأمر الذي يستلزم انتاج زيوت غذائية من أصل نباتي واضافة مكسبات تعطيها نكهة ورائحة المسلى البلدى نظرا للرائحة المحببة لمعظم المستهلكين وقبولهم تناول المسلى البلدى ما ينطبق على الدهون والزيوت الغذائية ينطبق على الروائح التى تضاف لمواد التنظيف ومستحضرات التجميل فاختلاف أذواق ورغبات المستهلكين من رائحة لأخرى جعل قبولهم وميولهم يتجه لروائح معينة محببة إليهم عند استخدام هذه المنظفات سواء من صابون التواليت أو الشامبو أو مستحضرات التجميل من هنا تتضح الأهمية فى كيفية فحص واستلام وتحليل هذه المكسبات لأهميتها من ناحية ولسعرها المرتفع من ناحية أخرى وسوف نذكر فى هذا المجال طريقة أخذ العينات وحفظها وتحليلها .

طريقة أخذ العينات وحفظها

من أهم العوامل التي تؤثر على دقة الاختبارات والنتائج المتحصل عليها هو طريقة أخذ العينة وطريقة حفظها أثناء فترة التحليل حيث يجب أن تمثل العينة الأصل المأخوذ منه تمثيلا تاما وأن تحفظ تحت ظروف معينة حتى لا تتغير صفاتها الطبيعية والكيمائية عن الأصل المأخوذة منه .

فاذا كانت العينة المراد تحليلها موجودة في اناء واحد تؤخذ منه عينة مناسبة بواسطة جهاز أخذ العينات وهو أنبوبة زجاجية مفتوحة الطرفين نظيفة جدا ومجففة تماما مع غسلها بجزء من العينة وكذلك اناء تجميع العينة حيث توضع الأنبوبة حتى نهاية الاناء الذي ستسحب منه العينة الممثلة ثم ترفع لأعلى بعد قفل الأنبوبة بالإبهام وتوضع في اناء التجميع ثم نغطى الإناء .

واذا كانت العينة أكثر من وعاء تسحب العينة المتماثلة في الشكل و الحجم للوعاء وتخلط جيدا في اناء التجميع وتحلل .

وعندما يراد حفظ العينة توضع في زجاجات ملونة حتى لا تتأثر بالضوء بعد غسيلها بجزء من العينة وتملأ حتى قرب نهايتها لتجنب تأثير الهواء على الزيت أو الرائحة العطرية ثم نغلق بغطاء حلزوني يمنع التسرب وقد يضاف لها مضادات أكسدة وعموما لا داعي لإضافة مضادات أكسدة اذا أتيحت الشروط الصحية للتخزين وتخزن العينات في مكان بارد وجاف وعند تحليل العينات ترشح للتخلص من المواد المعلقة والرواسب التي قد تكون بالعينات وسوف نسرد بشئ من التفصيل مقدمة عن الروائح العطرية واستخداماتها في صناعة الصابون والمنظفات الصناعية وذلك باعتبار الروائح من الخامات الأساسية في صناعة صابون التواليت وكذلك المنظفات .

الروائح العطرية واستخداماتها في صناعة الصابون والمنظفات الصناعية

ان علم صناعة العطور من العلوم التي تحتاج إلى خبرة واسعة بالعلوم الكيماوية والفيزيقية والحسية وإجراء الاختبارات التي تحتاج إلى كوادر لديها الاستعداد التام المدعم بالخبرة العلمية .

ذلك أن مسألة تعطير الصابون أو المنظفات الصناعية قد أصبحت فنا قائما بذاته وخاصة بالصوابين المستخدمة في شئون التجميل حيث يحتاج هذا الفن إلى دراية تامة بطبيعة الزيوت العطرية المستخدمة وتركيبها الكيمائي كما تحتاج إلى حاسة فنية خاصة .

ولهذا فإنه من المعروف أن أي زيت عطري قد لا يصلح إلى تعطير الصابون في مجال الكلام أساسا عنه فهناك زيوت تتأثر بالمواد القلوية المتواجدة بالصابون فتغير من رائحتها أو تتلفها كذلك لا يصلح أي عطر بأن يمزج بعطر آخر فقد يحدث بينهما عدم توافق سواء في التركيب الكيمائي أو في الرائحة .

مثال ذلك أن معظم العطور المحضرة بالطرق الكيميائية مثل الفانلين والهليوتروبين وزيت القرنفل وزيت القرفة يكون لاضافتها للصابون بغرض التعطير يكون سببا في أن تصير قطعة الصابون داكنة اللون بعد مدة من صنع هذا الصابون وهناك مواد عطرية تضاف إلى مواد أخرى لتساعدها على الاحتفاظ برائحتها للصابون لمدة طويلة دون أن تتغير أو تتلف وهي التي يطلق عليها المواد المثبتة ومن أمثلتها الزبد بلسم بيرو زيت الصندل المسك الطبيعي والمسك الصناعي وغيرها .

هذا والزيوت العطرية التي تستخدم في تعطير الصابون معظمها من أصل نباتي وغالبا تكون من أقسام الزيوت الطيارة أو المواد الراتينجية أو البلاسم .

وتختلف الزيوت العطرية النباتية فيما بينها اختلافا واضحا وذلك في كل من طبيعتها الكيميائية والفيزيقية وبينما نجد أن بعضها عديم اللون نجد بعضا

منها ذات لون أخضر أو بني كما وأن كثافة هذه الزيوت العطرية في الغالب أقل من كثافة الماء ولكن بعضها مثل زيت القرفة وزيت القرنفل أثقل من الماء ومعظم هذه الزيوت تتأكسد في الضوء والهواء .

وتتكون الزيوت العطرية كيميائيا من عدة مركبات كثيرة التعقيد بعضها سائل وبعضها نصف صلب والآخر صلب وكلها موجودة على هيئة محلول في المركبات السائلة الأخرى .

وقبل التطرق إلى الأسس التي يبنى عليها اختيار العطر المناسب للصابون فإننا نرى أن نعرض في عجالة سريعة إلى أهم الزيوت العطرية المختلفة الأصل والمستخدمة في التعطير

١- الزيوت العطرية ذات الأصل النباتي

- زيت الينسون النجمى الناتج من تقطير ثمار النبات المذكور .
- زيت الكراوية الناتج من تقطير بذور النبات .
- زيت الشمر الناتج من تقطير بذور النبات .
- زيت اللوز المر ويحضر من نوى اللوز المر بعد عصير الزيت حيث تعجن البقايا بكميات محدودة من الماء وتترك لتمكين الخمائر الموجودة من تحويل الأمجدالين إلى الزيت الطيار ويحتوي الزيت على مادة البنزالدهيد .
- زيت القرفة .
- زيت القرفة الصناعي .
- زيت القرنفل ويتم الحصول عليه بتقطير براعم زهور النبات .
- زيت اليوكاللبتوس ويتحصل عليه بتقطير براعم أوراق النبات ويوجد من هذا النبات ما يحتوى على زيت يجمع بين رائحة اليوكالبتوس ورائحة الليمون .
- زيت الجرانيوم وتوجد منه أنواع كثيرة وقد يستخدم هذا الزيت بدلا من زيت الورد ولكن الأول أقل سعرا .

- زيت الياسمين ويوجد منه الطبيعي المستخلص من زهور النبات والآخر الصناعي المحضر بالطرق الكيمائية .
- زيت اللافندر ويحضر بتقطير الزهور ويقال أن أفضلها النوع الإنجليزى .
- زيت السيترونيلا .
- زيت الليمون ويحضر من قشور الليمون الطازجة .
- زيت الليمون الصناعي .
- زيت اليوسفي ويستخلص بالضغط من قشور ثمار اليوسفي .
- زيت البرجموت ويستخلص بالضغط من قشور ثمار بعض الموالح وقد يغش هذا الزيت بزيت آخر مثل زيت الترابنتيا.
- زيت النعناع ويحضر بالتقطير من النيات وقت الازهار وله رائحة قوية نفاذة .
- زيت اللارنج ويحضر إما بالتقطير من زهور النبات أو بالطرق الكيمائية .
- زيت جذور السوسن وهو زيت صلب وينصهر في درجة حرارة ٣٥-٥٠°م ويحضر بالتقطير من بذور النبات .
- بلسم بيرو بلسم طولو زيت البيسيلا زيت خشب الصندل زيت خشب الأرز زيت خشب الزعتر ومنه على سبيل المثال الفرنسي والأسباني زيت الفانيليا زيت اللارنج ومنه الطبيعي ومنه ما يحضر بالطرق الكيميائية .

٢- الزيوت العطرية ذات الأصل الحيواني

المسك وهو افراز لبعض أنواع الغزلان وخاصة التي تعيش في جبال الهيمالايا وجبال أطلس حيث عندما يصاد هذا الغزال يقطع منه الكيس المحتوي على المسك الذي يتكون من عدة طبقات غشائية يوجد المسك بينهما

ويختلف شكل المسك باختلاف عمر الحيوان والفصل الذي أفرز فيه والمسك من أكثر المواد العطرية عرضه للغش .

المسك الصناعي .

الزبد وهو إفراز حيواني يتم الحصول عليه من حيوان معين يعيش في شمال إفريقيا ويحتفظ بهذا الحيوان للحصول منه على هذا الزبد .

هذا وهناك المئات غيرها من المواد العطرية الصناعية التي تستعمل بكثرة لوجودها بكميات كبيرة ولانخفاض أثمانها بالنسبة للزيوت الطبيعية وليس المجال هنا لذكرها ولكن يمكن القول باختصار أن علم الكيمياء قد ضيق الخناق على الطبيعة في هذا الباب وأصبحت تنتج من العطور مالا يختلف عن العطور الطبيعية لا في الرائحة ولا في خواصه الكيمائية .

هذا ومازال تحدى المنتجين للعطور مستمرا لإنتاج أكثر قوة وانتشارا بالقياس لسعره وما زالت طرق استكشاف خامات العطور المختلفة قائمة للحصول على التركيب الأفضل من حيث الامتزاج والتوافق مع رائحة قاعدة صابون التواليت الجيدة لانتاج رائحة جميلة طويلة المفعول للمنتج النهائي للصابون .

وقبل الاستطراد فانه يمكن أن نلقي نظرة على حقيقة مكونات الزيت العطري وما يمكن أو لا يمكن فعله بالنسبة للروائح العطرية المستخدمة في صابون التواليت

فالزيت العطري في الواقع هو زيت حقيقي لا يختلط بالماء ويعطي الإحساس الدهني بوضعه على الجلد ويمكننه الاختلاط بالكثير من المواد الزيتية الأخرى وكما أوضحنا فهو يتكون من خليط من السوائل والنصف صلب والصلب من المواد الخام المختلفة ذات درجات التطاير المتباينة وذو درجات الانصهار أو الغليان المختلفة .

وهذه المواد إما طبيعية أو مخلقة والطبيعية منها الزيوت العطرية تنتج بالتقطير مع الماء مثل زهور اللافندر وبتلات الورد وغيرها والبعض الآخر ينتج بالضغط مثل البرتقال والليمون للحصول على زيت من الخلايا الحاملة له كما أن زيوت النوايات لبعض النباتات والتي تحصل عليها بالضغط تعتبر أيضا من الزيوت العطرية كما أنه يتم التحصل على الخامات العطرية الأخرى بإجراء عمليات أخرى للاستخلاص باستخدام المذيبات الطيارة على هذه النباتات

هذا وقد بين التحليل الكيميائي أن الزيوت العطرية والمستخلصات الطبيعية منها تتكون من تركيب معقد مختلط لعدد قد يصل إلى الألف أو أكثر من مواد كيميائية مفردة مختلفة في درجة تطايرها وأنه حاليا بالنسبة للروائح العطرية الصناعية المخلقة التي يزداد استخدامها قد تكون من منتجات الفحم والبترول أو تصنع كيميائيا من بعض المخلفات الصناعية مثل التربنتين الذي يعتبر منتج ثانويا من عمليات تصنيع الأخشاب .

والزيوت العطرية لها مستويات مختلفة من حيث لزوجتها ولكنها قابله للانسكاب في الحرارة العادية والبعض الثقيل منها ذو لون بني داكن أو داكن مخضر أوداكن مصفر ومن غير المناسب استخدامها في صابون التواليت عديم اللون .

هذا والزيوت المذكورة في حالتها الطبيعية تميل للتغير في كل من الرائحة واللون خاصة إذا تعرضت للهواء أو للضوء ومن ذلك نستطيع القول أن الرائحة العطرية المكونة من مركب كيميائي مفرد (واحد) ولها خاصية الشم بوضوح فان ذلك يعني قدرة المادة على التبخر ومن ثم فان لها القدرة على التفاعل كيميائيا وهذه في الحقيقة طبيعة خليط هذه المركبات والتي يمكن معها أن تكون معرضه للتأكسد والانحلال وعليه فانه نتيجة لتعقيد تركيب هذه المعطرات فانه يلزم تصنيعها طبقا لأسلوب دقيق من خلط لمكونات أو

التراكيب المطلوبة باستخدام أحدث الأجهزة والمعدات لهذا الغــرض وذلــك وصولا إلى تماثل اللوطات المنتجـــة تحــت هــذا الــتركيب أو الــتراكيب والمسميات مع أهمية تجانس الكثافة النوعية ومعامل الانكسار بصرف النظر عن القول بأنها مركبات من زيوت عطرية ذي محتوى مرتفع من الزيـــوت الطبيعية أو المستخلصة.

مستويات الإحساس بشذا العطر

أ-نفرض أنك قمت بوضع بعض نقاط من ماء تواليت مثـــلا (ذو قـــاعدة كحولية) على يديك فانك في التو واللحظة ستشم الشذا المنطلق للعطر مـــع ضرورة اكتشافك بداية للرائحة المميزة للكحول ومن ثم وبســـرعة فائقـــة ستشم الشذا الجميل الأكثر تطاير لهذا العطر هذا الشذا المنطلق سريعـــا هو ما يمكن أن نطلق عليه رأس العطر Perfume head أو بتعبـــير آخر يمكن أن نسميه المستوى الفوري أو العلوي للعطر Top notes

ب-باستمرار تبخر شذا العطر من جلد اليدين فانك ستشعر بتغير تدريجـــي في الشذا المذمور ذلك أن الشذا الأول تبخر وما تشمه الآن (في حدود مـــن ساعتان إلى ثلاث ساعات) يعرف باسم الـــرأس المتوســـط أو المســـتوى المتوسط للشذا Middle notes .

ج- باستمرار تبخر وتطاير شذا العطر وصولا إلى بقاياه المتواجدة علـــى جلد اليدين هي التي تمثل الجزء الأثقل كثافة والأقل تطاير مـــن مكونـــات ذلك العطر ويسمى هذا بالمستوى القاعدي أو النهائي للشـــذا Base or end notes

ومن المتوقع بل ومن الطبيعي أن المستوى القاعدي أو النهائي أو الأساســـي لشذا العطر والتي من الممكن أن يشمها الإنسان المستخدم إلى هذا العطر بعد ١٠إلى ١٢ ساعة يختلف شذاه عن المستوى الأول رأس العطر- وأيضـــا عن المستوى المتوسط لذلك الشذا وذلك نتيجة تسلسل دورة تبخر ذلك العطـــو

Evaporation cycle ومن ثم فان ذلك معناه أن هناك تغير في شذا العطر يختلف من مرحلة لأخرى في سلسلة تبخره من الجلد وبمعدلات تختلف طولا أو قصرا .

وبنفس الطريقة فان هناك تسلسل في دورة تبخر العطر المضاف لصابون التواليت ، فرأس شذا العطر المستوى الأول يتبخر من سطح قطعة الصابون ويحل محلها الجزيئات الأخرى المتطايرة من هذا الرأس من داخل قطعة الصابون ومن ثم فان كل من المستوى المتوسط و المستوى القاعدي (النهائي- الأساسي) لشذا العطر يتحرك للخارج من داخل قطعة الصابون باستمرار استخدامها ولكن ببطيء أكثر مما حدث لشذا المستوى الأول .

وحيث أن العطر يصنع فيزيقيا (أي بالخلط) وذلك لأكثر من مائة مكون من المواد الخام العطرية ذات درجات التطاير المختلفة فانه من الظاهر والممكن بتغيير تركيب العطر أن تزيد أو تقل المواصفات النسبية للمستويات الثلاثة لشذا العطر السابق الاشارة اليها وذلك في العطر المستخدم وعليه فان العطر ذو المحتوى الأعلى من المستوى الأول رأس العطر- يتجه نحو سرعة التبخر بيما في العطر ذو المحتوى الأكثر من المستويين الأوسط والقاعدي يتجه نحو بطئ التبخر في العطر المستخدم ومن الطبيعي القول عندئذ أن العطر ذو المحتوى المرتفع من المستوى الأول من الشذا يميل إلى كونه أكثر قوة وانتشار ولكن لا يدوم تأثيره طويلا عند الاستخدام بينما العطر ذو المحتوى العطرى المرتفع من شذا المستويين الأوسط والنهائي (القاعدي) سيدوم طويلا ولكن ليس سريع الانتشار Diffusive .

وعلى ذلك وفي ضوء تسلسل شذا العطر المستخدم فانه بالضرورة يتبعه استخدام تركيب أو تراكيب أو توليفه أو توليفات توفر جميعها نوع من التوازن الجيد في ذلك العطر وذلك لكل من المستويات الثلاثة للشذا وصولا

إلى تحقيق الهدف من إضافة العطر لصابون التواليت لغرض إيجاد نوع من الصفاء السائغ والمستحب في الناتج النهائي من الصابون .

وصف العطر

انه لشيء يصعب تقديره أن نضع وصف للرائحة العطرية وذلك إلى حد كبير فبينما من الممكن أن نقوم بتحديد بعض الصفات الطبيعية الكثافة اللزوجة معامل الانكسار إلا أن الإحساس بشذا العطر يمكن تحقيقه فقط في كل من العقل والذاكرة وعمليا فان كثيرا من الكلمات الشائعة تستخدم يوميا لوصف العطور ومن أمثلتها زهرى فاكهي ليموني نعناع مسكي (رائحة المسك) وغيرها.

حدود شذى العطر المستخدم في تعطير الصابون التواليت

ويقصد بها ما هو الملائم وأيضا غير الملائم عند تحديد شذا العطر المقرر اضافته للصابون بغرض التعطير وصولا إلى انتاج صابون بعطر محدد مقرر من قبل كل من صانع العطور ومنتج الصابون وللإجابة على ذلك فانه يلزم أن تأخذ النقاط التالية في الاعتبار :-

أ) ثبات العطر وتأثره :-

ذلك أنه من المؤكد عدم امكانية انتاج صابون تواليت معطر له نفس الشذا المنطلق من زجاجة ماء تواليت مثلا مفتوحة حتى ولو كان العطر المضاف للصابون هو نفس عطر ماء التواليت المذكور وذلك يرجع ألى عوامل في الصابون منها الأساس الدهنى للصابون الذى يظهر بقوة رائحته (وهي ليست بالضرورة غير مقبولة) والتي تبرز في الحال شذا رأس العطر (المستوى الأول)حيث يتأثر هذا المستوى بالأساس الدهني لصابون ربما يطغى عليه رغم رقة ولطف هذا المستوى من الشذا كما وأن قاعدة الصابون باعتبارها قلوية خفيفة فان لها أيضا تأثيرا كيميائيا على مكونات شذا العطر الأكثر تفاعلا حيث تتحلل الاسترات وتتكسر الروابط المزدوجة وهكذا مؤدية

إلى اختفاء المستوى الأول من الشذا من قطعة الصابون ومن ثم فان مكونات المواد الخام المكونة للتوليفة العطرية ستتبخر وتختفي ايضاً بمعدلات مختلفة تماماً من قطعة الصابون والنتيجة هي أنه غالباً أن أنف الانسان سيدرك ويلاحظ مختلف مكونات شذا العطر في الصابونة في الوقت غير المناسب حيث تظهر في قطعة الصابون غير متوازن وأيضا ضعيف .

ب) ثبات اللون :

ان بعض مكونات العطر ليست فقط تتفاعل مع قاعدة الصابون في شكل عدم ثبات شذا العطر ولكن هذه المكونات تتكسر أيضاً في قطعة الصابون لتعطي لوناً فقيراً (غير مرغوب) مفهوم ذلك انه لو صمم عطر للاستخدام في ماء التواليت وتم اضافته للصابون عديم اللون (العادي أو الأبيض) فانه من المحتمل جداً أن يتحول لون قطعة الصابون إلى اللون البني مثلاً في مدى أسابيع قليلة بل وربما في مدى أيام في بعض الأحيان مفهوم ذلك أن ذلك العطر في الواقع يحتوي على مكونات لا تصلح للاستخدام في تعطير الصابون عديم اللون ومن ثم فانه يلزم تجربة احلال بعض مكونات ذلك العطر التي تتفاعل مع الصابون بمكونات أخرى أقل تفاعلاً لتعطي نفس شذا العطر السابق ولكن ذلك سيؤدي بالضرورة إلى تغير في الخصائص الأساسية موضع التغير .

ج) عامل السعر :

تختلف أسعار العطور المستخدمة في ماء التواليت مثلاً فقد يصل سعر الكيلوجرام إلى أكثر من ٣٠٠ جنيه وهو لا يمكن معه لصناع صابون التواليت استخدامه في التعطير بنسبة قد تصل إلى ٢% من وزن الصابون ومن ثم فان صناع الصابون مع صناع العطور يلجؤن إلى تصنيع توليفة عطور بسعر أقل من مجموعة الشذا العطري الكحولي تقل أسعرها عن مجموعة المواد الداخلة في الزيت العطري الأساسي ولكنها تعطي تأثيراً جيداً

وذلك بازاحه سريعة لمواد الشذا اللطيف الفائح والتى قـــد يمكـــن لقـــاعدة الصابون ان تغطيه

د) القاعدة الصابونية المستخدمة لتجهيز صابون التواليت

من المعلوم ان نسبة الاستخدام المعتادة للعطر فى صابون التواليت تـــتراوح بين ١ــ٢% وان كان هناك أصناف من ذلك الصابون قد تتراوح نســـبة العطر به ما بين ٤ــ٥% وأنه من الممكن لصناع العطور وضع الكثير مـــن التعميمات لمسلك الزيوت العطرية فى مختلف قواعد الصابون التواليت وذلك جزء من صعوبة التعميم الكامل يرجع إلى مواصفات فذة القواعد والتى قـــد تغطى على الشذا الأساسى (النهائى للعطر) وذلـــك لان صنـــاع الصـــابون يختلفون فى إستخدام مصادر مختلفة من الشحوم الحيوانية والزيوت النباتيـــة وكذا من طرق التصنيع والتجهيز.

هذا ومن الرتب الشائعة التى تنتج من قواعد الصابون التواليت هـــى علـــى سبيل المثال لا الحصر:-

الصابون التواليت العادى- الصابون التواليت عـــالى الدهـــن (المدهـــن)- الصابون الشفاف الصابون نصف الشفاف -هذا وكل مـــن هـــذه الرتـــب السابقة تحتاج إلى عطر أو عطور لها تراكيب محدده وصولا إلى عدم تـــأثير هذه العطور فى لون الصابون كالصابون الشفاف ونصف الشفاف وأيضاً لا يتأثر بالقاعدة الصابونية بمختلف محتواها الدهنـــى وصـــولا إلـــى إظـــهار مستويات شذا العطر وخاصة القاعدى منها (النهائى-الاساسى)لهذا العطر.

العوامل الرئيسية المحددة لاختيار العطر المناسب لصابون التواليت

١- ضرورة وجود نوع من التعاون بادىء ذى بدىء من صنـــاع ومنتجـــى الصابون ومنتجى العطور وذلك باختيار أصناف صابون تواليـــت متواجـــدة فعلاًفى الاسواق وتلقى رواجاً طيبـــاً مـــن جمـــهور المســـتهلكين بمختلـــف

مستوياتهم الاجتماعيه وذلك لكى يكون منتجى الصابون وصناع العطور على درايه بها.

٢-تحديد نوع الصابون المقرر إنتاجه (صابون التجميل والعناية بالايدى- الصابون العائلى اى الذى يمكن إستخدامه لكل أفراد الاسرة - صابون الاطفال-الصابون المزيل للرائحة-الصابون الطبى-صابون الهدايا)

٣-تحديد القاعدة الاساسية للصابون التواليت المنتج وهل الاساس من هذه القاعدة مكون من شحوم حيوانيه وزيوت جوز هند أو مكون من زيوت واستيارين نخيل مع زيت جوز هند أو بديله من زيت نوى النخيل أو أن القاعدة الأساسية مكونة من خليط من كل من الشحوم الحيوانيه وزيت واستيارين النخيل مع زيت جوز الهند أو بديله السابق الاشاره.

٤-تحديد رتبه الصابون (صابون تواليت عادى- صابون تواليت عالى الدهن صابون شفاف صابون نصف شفاف)

٥-تحديد إتجاه الرائحه ومستويات الشذى العطرى المطلوب (المستوى العلوى والمتوسط والنهائى)

٦-تحديد نسبه القلويه الطليقة نسبة الزيوت الغيرمصبنة والقابلة للتصبن نسبة الرطوبة نسبة المواد الحافظة (هامه) نسبة كل من المواد الغير ذائبة فى الكحول والغير ذائبة فى الماء المواد القطرانية إن وجد فى حالة صابون كاربوليك الزينة حيث يلزم تحديد كل هذه النسب السابق الاشارة اليها فى الصابون التام الصنع .

٧-تحديد اللون المطلوب للصابون .

٨-تحديد نسبة إضافة العطر المضافة فى الناتج النهائى من الصابون أو مجال هذه النسبة .

٩-تحديد نوعية التغليف المستخدم وعدد طبقاتة ونوعية المادة اللاصقة للتغليف الخاريجى .

١٠-تحديد تقريبى لعمر الصابون فى الاسواق المحلية مع الدراية بـالظروف السائدة لكل من التخزين والعرض فى هذه الاسواق ويفضل الا تطول مـدة عمر عرض الصابونة بالاسواق المحلية عن سنة

١١-بالنسبة للتصدير يفضل تحديد المناخ السائد فى المنطقة المصـدر اليـها الصابون من حرارة وبرودة ورطوبة .

المشاكل التى تقابل منتجي صابون التواليت ومساحيق المنظفات الصناعية

اولاً :مشاكل منتجى الصابون .

١- عدم ثبات شذى العطربمستوياتة المختلفة

٢- تغير فى لون الصابون .

٣-تغير فى الرائحة وشذى العطر المنبعث منة .

٤-ظهور روائح غير مرغوبة في الصابون .

٥- تبقع الصابون .هذا على سبيل المثال لا الحصر .

وقد يرجع ذلك إلى سبب أوأكثر كما انه يرجع أيضاً إلى قصور فى عمليـات إختبار و تقييم الروائح العطريه فى ضوء المتغيرات السابق الاشارة اليها كما أنه حتى باستخدام الرسم الكروماتوجرافى للعطور فإنه لا يعطى صورة دقيقة عن مسلك هذه العطور فى قطعـة الصـابون كمـا أنـه لا يمكـن رسـم الكروماتوجرافي أن يكون محكاً وحكماً فاصلا لتقييم الروائح المتعاقد علـى توريدها لصناع الصابون طبقاً لعينات معتمدة كما وأن اختيار العطـر قـد يخضع إلى حد كبير جداً إلى عامل السعر دون سواه للتقييم لأنه غالبـاً مـا يكون سعر العطر مرتبطاً بسعر التكلفة النهائي لقطعة الصابون .

ثانياً : المنظفات الصناعية

ما يسري على العطر المستخدم في صابون التواليت يسري علـى العطـر المستخدم في المنظفات الصناعية مع ضرورة الاشارة أساساً إلـى النقـاط التالية التي تمثل مشاكل يواجهها العطر المستخدم في تعطير المنظفات :-

-تأثير العطر المضاف بالقلوية المرتفعة حيث يتراوح الأس الأيدروجيني من ٨,٥ إلى ١٠.

-تأثر العطر المضاف من المركبات النافثة للأوكسيجين الداخلة ضمن المنظفات الصناعية للمسحوق (مثل بربورات الصوديوم) .

-وجود آثار من المركبات المؤكسدة الآخرى مثل (هيبوكلوريت الصوديوم)

-وجود انزيمات محللة للمواد الدهنية والمواد الكربوهيدراتية والمواد البروتينية في المنظفات الصناعية وخاصة المنظفات الصناعية المحدودة الرغوة المستخدمة للغسالات الأوتوماتيكية .

-تعرض المنظفات الصناعية لدرجات حرارة مرتفعة أثناء عمليات الغسيل وخاصة في عمليات الغلي حيث تتراوح درجات الغسيل من ٣٠ إلى ٩٠ مْ .

طرق التحليل

١- تجربة الروائح على المادة الأصلية (المسلى ــ الصابون) بنفس نسبة الاضافة المقررة .

٢-تقدير الوزن النوعي (سبق شرحه) .

٣- تقدير معامل الانكسار (سبق شرحه) .

٤- تقدير رقم الحموضة .

٥- اختبار درجة الثبات .

٦- التحليل الكروموتوجرافي .

٧-تقدير القابلية للذوبان في الكحول المخفف .

٨- تقدير راسب التبخير .

١- تجربة الروائح على المسلى والصابون .

بالنسبة للمسلى يتم تجهيز عينة سائلة من المسلى درجة حرارتها ٥٠مْ ثم يضاف إليها الكمية المقررة حسب نسبة الاضافة من الرائحة ثم تقلب العينة جيداً اثناء اضافة المادة المكسبة للرائحة ثم تغطى ويجرى عليها اختبار حاسة

الشم بعد تجمدها ويعطى لها درجة اذا حاذت القبول وكانت في نفس الاتجـاه المطلوب يتم اختيارها مع المفاضلة حسب السعر اذا كانت أكثر من رائحـة يتم تجربتها .

وبالنسبة للصابون يتم تجربتها على الصابون باضافـة نسـبة الرائحـة المطلوب العمل عليها ويجرى عليها اختبار حاسة الشم والثبـات والاتجـاه المعروف للرائحة أو المطلوب توافره في المنتج بالنسبة لروائح الصابون

٢- تقدير رقم الحموضة

معظم الزيوت العطرية تحتوي على كمية صغيره من الأحماض المنفـردة وعلى ذلك تقدر الحموضة فيها على صـورة العـدد الحمضـي أو الرقـم الحمضى بدلاً من تقديرها على أساس النسبة المئوية للحموضة لحامض معين ويقصد بالرقم الحمضي للزيت العطـري عـدد ملليجرامـات أيدروكسـيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة الأحماض المنفردة في جرام من الزيت .

ولتقدير الرقم الحمضي للزيت العطري أهمية كبيرة فـي تقديـر درجـة جودتها. حيث يحدد مدى فسادها وصلاحيتها للاسـتعمال . فـيرتفع الرقـم الحمضي للزيوت العطرية عند تخزينها في ظروف سـيئة نتيجـة لحـدوث بعض التفاعلات التي تزيد من كميـة الأحمـاض المنفـردة مثـل أكسـدة الالدهيدات وتحلل الاسترات وإذا خزنت الزيـوت المجففـة (الخاليـة مـن آثار الماء) في ظروف جيدة بعيدا عن الهواء والضوء تتغير كمية الأحمـاض المنفردة بها تغيراً طفيفاً

طريقة التقدير:

١-يوزن بالضبط حوالى ٢ــ٣جرام من الزيت فى دورق مخروطى سعته ٢٥٠سم

٢-يضاف إلى الزيت ٣٠سم^{٣} من كحول الايثـايل المتعـادل ٩٥%مـع إستخدام ٣نقطة من محلول فينولفثالين ١%

٣-تعادل الاحماض المنفردة الموجودة فـــي الوســط بواســطة محلــول ايدروكسيد صوديوم ٠,١ عياري أو أيدروكسيد بوتاسيوم نفس القوة مـــع الرج المستمر .

٤-تعتبر نقطة التعادل هى النقطة التى يظهر فيها لون المَحلول وردياً ولا يختفي في أقل من ١٠ ثواني ثم تدون عدد السنيمترات التي لزمت للتعادل

طريقة الحساب : $\frac{\text{عدد سم بو أ يد × عيارية بو أ يد × ٥٦,١}}{\text{الوزنة}}$

٣- اختبار درجة الثبات

بعد تجربة الرائحة على الصابون يتم أخذ عدد ٢ قطعة تعتبر احداها مرجع لعينة الاختبار التي توضع في فرق درجة حرارته ٥٠ْم لمدة ســـاعتين ثـــم تخرج وتحفظ في كيس من البولي ايثلين وتترك لتبرد ثم يجرى عليها اختبار حاسة الشم فاذا كانت العينة في نفس القوة لعينة المرجع تكون الرائحة ثابتـــة ومقبولة في قوتها واذا كانت أقل في قوة رائحتها بالنسبة لعينة المرجع التـــي لم يجرى عليها الاختبار تكون ضعيفة في قوتها وثباتها .

٤- التحليل الكروموتوجرافي

وهي طريقة طبيعية يمكن عن طريقها التعـــرف علـــى مركـــب معيـــن أو مجموعة مركبات تعريف وصفي وحجمي أوكمي .

١-الوسط أو الطور الثابت Stationary phase وهي اما سائل أو صلب

٢-الوسط أو الطور المتحرك Mobile phase وهو اما غاز أو سائل

والاساس في الفصل باستخدام Glc وهو التعرف على مجموعة المركبات عن طريق امرارها على وسطي هما وسط ثابت Stationery Phase وهي مادة التعبئة داخل الـــ Column والطور المتحرك وهو Mobile Phase وغالباً يكون النيتروجين الذي يحمل المكونات وكل مركب يفصل على درجة حرارة معينة **مميزات الـــ G C**

١-عن طريقه يمكن فصل المركبات سواء كانت سائلة أو صلبة أو غازية .

٢- فصل مجموعة كبيرة من المركبات مثل الهرمونات والمبيدات وفي هذة الحالة كل ما يمكن الحاجة اليه هو تغير الـ Column وتركيب المناسب لفصل هذه المكونات والجدير بالذكر أن Sample تعتبر Anone (مجهول غير معروف)

٣- سهل وبسيط في تشغيله .

٤- يمكن تزويده بأنواع مختلفة من الـ detector.

أما عيب الجهاز :- فهي أن النتائج المتحصل عليها تكون بنسبة ٩٥% فيمكن التأكد من ذلك عن طريق الـ Mass وهو جزء خاص للحصول على نتائج دقيقة بنسبة ١٠٠% ويعتمد على الوزن الجزيئي .

أجزاء الجهاز

١- columns الاعمدة

٢- detectors الكشافات.

وهما اهم اجزاء الجهاز.أما باقى الاجزاء فهى أجزاء مساعدة للعمل وهى:

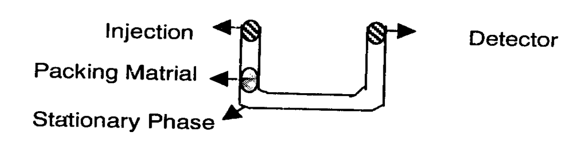
٣-مجموعة الغازات

٤-مجموعة الأجزاء الإلكترونية

ثم نأتى لشيء من التفصيل

أولا الأعمدة

:وهى الجزء المحتوى على مادة stationary phase الذي يتم فيه فصل العينة ولها طرفان الأول يتصل بالـ Injection والآخر بالـ Detector



والأعمدة نوعان :- أ زجاجية ب- معدنية

أ) الأعمدة الزجاجية

من مميزاتها:

(١) معرفة مدى كفاءة عملية التعبئة بالعين المجردة وعدم وجود فراغات تؤثر على الفصل واستنزاف مادة Stationary Phase

(٢) معرفة التغير الذي يحدث في استهلاك الـــــ Column بـــالعين المجردة حيث يكون اللون أصفر غامق ويمكن ملاحظته بالعين

(٣) لا يحدث أي تفاعل بين الزجاج والعينة .

أما من عيوبها فهي :

(١) الكسر

(٢) صعوبة وصل الأجزاء الزجاجية للأعمدة بالأجزاء المعدنية .

ب) الأعمدة المعدنية

من مميزاتها :

(١) سهولة التوصيل

(٢) المتانة

أما عيوبها فهي حدوث تغير وتفاعل وفقد في العينة والعمود نتيجة تفـاعل المعدن مع العينة .

أشكال الأعمدة

(١) شكل حرف

(٢) شكل لولبي

(٣) شكل الكرة

وشكل العمود المستخدم يتوقف على مدى سهولة تعبئته وخاصة اذا كـــان سيعبئ يدوياً بمعرفة صاحب الجهاز .

المادة الدعامية
Support material

وهي مادة نباتية بحرية أو أرضية . ويتـــم تحضيرهـــا بطريقـــة الصقـــل للحصول على النوع الكالسيومي الأبيض وتغسل بالحامض المركـــز (HCL) ثم القلوي للتخلص من الشوائب الموجودة بها وحتى لاتتفاعل مع مادة العينة ثم تدخل بعد ذلك على مناخل أمريكية أو بريطانية عدد معين من الثقوب في كل بوصة مربعة تسمح بنزول حجم وقطر معين من المادة الدعامية ثم تعبئ في عبوات حيث تكون جاهزة للاستخدام بعد تجهيز المادة الدعامية بالاسلوب والطريقة السابقة نعود لمادة Stationary phase وهى مادة مصنعة مـــن مركبات السليكون مثل ميثيل السليكون أو فينيل أو تراي السليكون

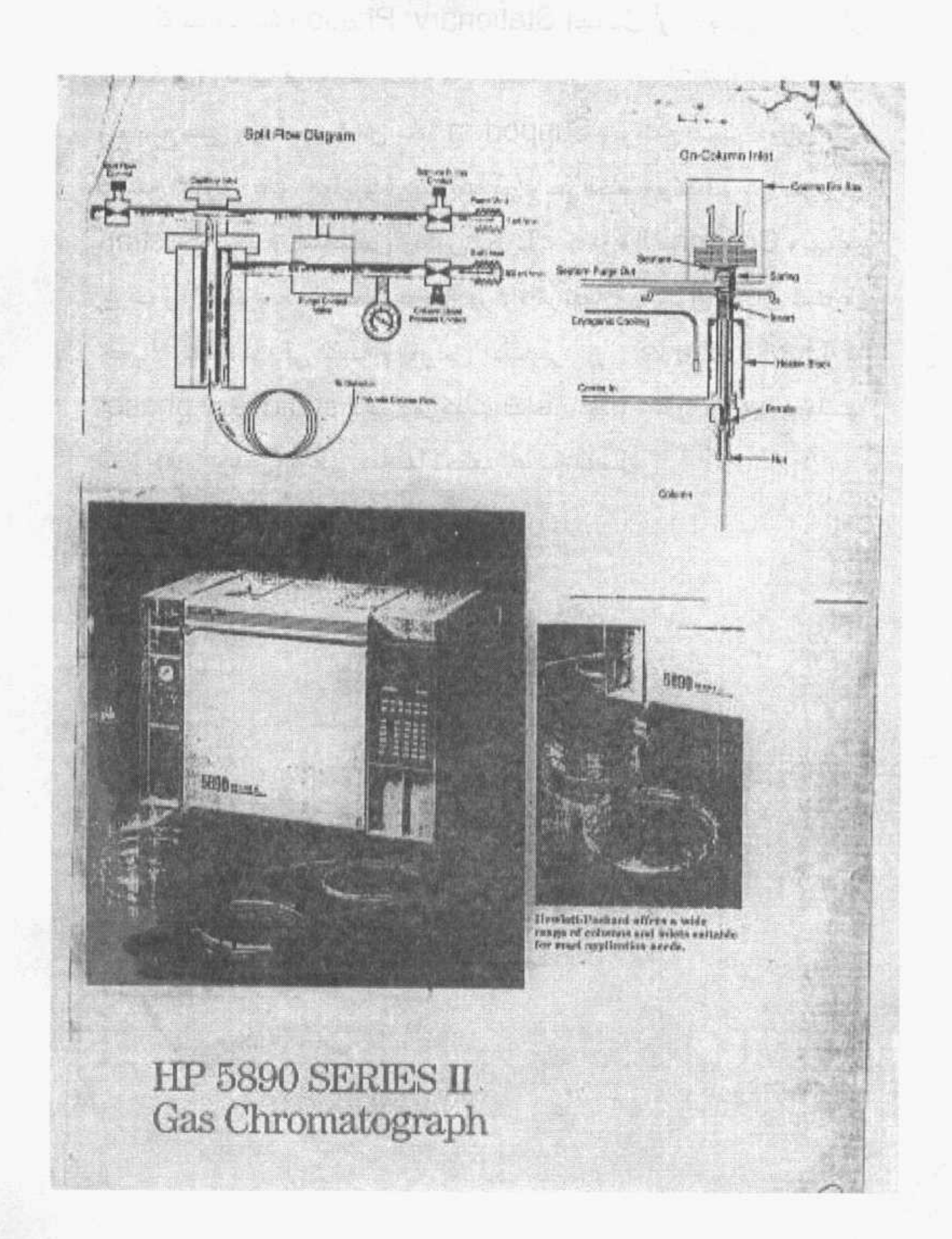


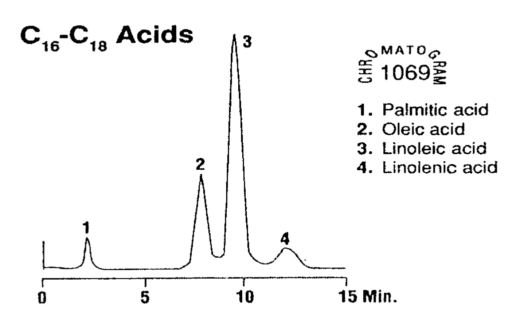
وهو الطور الساكن أوالثابت وهو سائل

جميع المركبات القطبية تفصل على اعمدة قطبية والمركبات الغـــير قطبيـــة تفصل على أعمدة غير قطبية والمبيدات تفصل على الاعمدة المحتوية علـــى الميثيل سليكون وهى مركبات غير قطبية وبالتالى تفصل على اعمدة غـــير قطبية ومن امثلة الاعمدة غير قطبية OU3- OV101-OV1-DC200 -OU3 - Ec30

والاعمدة القطبية 75%/ ou-17 والميثيل ســـليكون يفصـــل المركبـــات متوسطة القطبية أو ضعيفة القطبية

تؤخذ مـــــادة Stationary Phase (فينيـــل أو ميثيـــل أو تـــراي السيليكون) وتذاب في وزنة معينة من الهكســـــان أو أي Solvent مناســـب وتوضع على وزنة معينة من مادة Support.m وتوضع فــــي دورق ثــم يوضع الدورق على جهاز يدار بسرعة ثم تؤخذ الخلطة وتجفف عن طريق Suction شفط أو امتصاص وتكون بعد ذلك جاهزة للــColumn ويجــب أن تكون المادة المعبئة تتحمل درجة حرارة مرتفعة ولا يكون لها أي تفــاعل حتى لا يحدث فقد في العينة والغرض الأساسي من Liquid phase او stationary phase إذابة المركبات الداخلة عليها وعلى اساسها يحملـــها الغاز (النيتروجين) وعلى اساسها تختلف عملية الفصل


Split Flow Diagram
On-Column Inlet
Septum Purge Out
Cryogenic Cooling
Spring
Insert
Heater Block
Nut
Column
5890
Hewlett-Packard offers a wide range of columns and inlets suitable for most application needs.
HP 5890 SERIES II
Gas Chromatograph



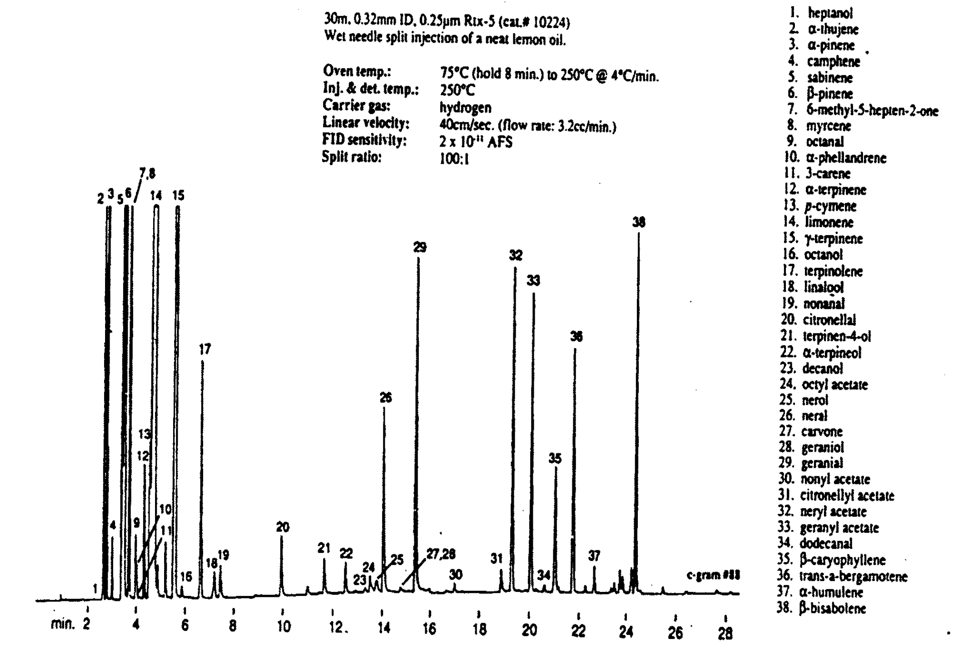
Column: 6ft x 2mm ID Glass
Packing: PT 10% Alltech AT-1000 on
Chromosorb W-AW, 80/100 (Cat. No. **12001**)
Temp: 250°C (FID)
Flowrate: Nitrogen, 30mL/min

Lemon Oil - Rtx®-5

(split injection)

30m, 0.32mm ID, 0.25µm Rtx-5 (cat.# 10224)
Wet needle split injection of a neat lemon oil.

Oven temp.:	75°C (hold 8 min.) to 250°C @ 4°C/min.
Inj. & det. temp.:	250°C
Carrier gas:	hydrogen
Linear velocity:	40cm/sec. (flow rate: 3.2cc/min.)
FID sensitivity:	2 x 10^{-11} AFS
Split ratio:	100:1



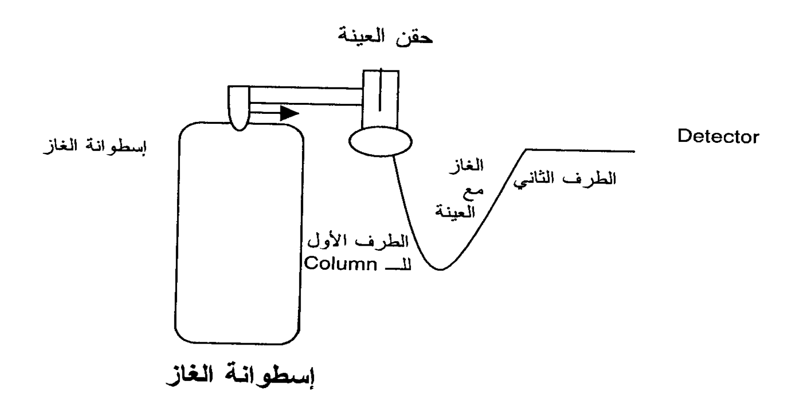
1. heptanol
2. α-thujene
3. α-pinene
4. camphene
5. sabinene
6. β-pinene
7. 6-methyl-5-hepten-2-one
8. myrcene
9. octanal
10. α-phellandrene
11. 3-carene
12. α-terpinene
13. p-cymene
14. limonene
15. γ-terpinene
16. octanol
17. terpinolene
18. linalool
19. nonanal
20. citronellal
21. terpinen-4-ol
22. α-terpineol
23. decanol
24. octyl acetate
25. nerol
26. neral
27. carvone
28. geraniol
29. geranial
30. nonyl acetate
31. citronellyl acetate
32. neryl acetate
33. geranyl acetate
34. dodecanal
35. β-caryophyllene
36. trans-a-bergamotene
37. α-humulene
38. β-bisabolene

نأتى لتعبئة المادة السابقة فى الـ columnحيث يوضع قمـــع وتعبـــأ مـــع الاستعانة بالهز لعدم تواجد فراغات بالاستعانة بجهاز للـــهز وفـــى الجهـــة المقابلة لفتحة columnيستعان بفاكيوم لإحداث suctionعـــن طريـــق طلمبة حتى يتم الملأ .

عملية تنشيط الـ Column
Conditioning

وتتم هذه العملية بتوصيل الـ Column بالـInjection port (طـــرف الحقن) ثم ترفع درجة الحرارة أعلى من ٤٠ ــ ٥٠ م عن الدرجة التي يمكن العمل عليها وذلك للتخلص من الشوائب مع ملاحظة عدم توصيل الطـــرف الآخر الـ Detector والغرض من رفع درجة الحرارة هو اعادة توزيـــع الـ Stationary ومكوناته التي اضيفت وحملـــت علـــى Support.m كذلك اعادة توزيع الجزء الخاص بـــ Packing .m وتســتمر عمليـــة التنشيط مدة ٢٤-٤٨ ساعة ويكون غاز النتروجين مفتوح بصفـــة مســتمرة أثناء عملية الـــ Conditioning .

المعامله الثانيه بعد تنشيط الـ Columnهى التـــأكد مـــن كفـــاءة الـــ Column بعد التنشيط يحقن ٢٥ ملليلتر من مادة Selil 8 وتكرر هـــذه العمليه ٣ مرات مدة كل مرة ٣٠ دقيقه وآخر مرة ينتظر ساعتين ثم يوصل الطرف الخاص بالـ Detector .



الحكم على كفاءة الـ Column

$$M = 16 \times \frac{(RT)}{(W)}$$

حيث RT= الوقت

W= عرض الـ Peak بالسم

المفروض ان M لا تقل عن(٥٠٠) واذا قلت تكون كفاءة الـ Column منخفضة

طريقه اخرى

$$N= 5.54 \times \frac{(RT)}{(WH)}$$

WH المسافه بالسم $\frac{1}{2}$

وفي حالة استخدام مركبات قطبية وغير قطبية معا يتم استخدام الـ Columnتبع درجة الغليان ويتم معرفة درجة حرارة غليانها Non Polar أو قطبي Polar .

ثانيا : الكشافات Detectors

وسوف نتكلم بشيء من التفصيل عن الكشافات :-

يمكن تمثيل الكشافات بعقل الجهاز وهي تتصل بنهاية الأعمدة وتستجيب لخروج المركبات وتنتج اشارات كهربائية Electrical Signals حيث تكبر وتظهر على المسجل الكروماتوجرام الذي يسجل المعلومات الناتجة من التحليل وتوجد أنواع عديدة من الكشافات التي تم تطويرها لتتلائم مع أغراض التحليل المختلفة وبصفة عامة فانه يراعى عند المفاضلة في الاختيار فيما بينها درجة التذبذب Noise الحساسية Sensitivity - الخطية Linearity - التخصص Specifity - وقت الاستجابة Response .

وأهم أنواع الكشافات

١-كشاف الالتقاط الإلكترونى Electron Capture Detector (E. C. D)

أكثر كشافات الالتقاط الإلكترونى شيوعا كشاف التربيوم والنيكل $(NI)^{63}$ ويعتمد هذا النوع من الكشافات على أنه عندما يمر تيار الغاز الحامل خلال الكشاف على مصدر له نشاط مشع واصطدام الطاقة المنخفضة لجزيئات بيتا فان :

أ-يؤين جزيئات الغاز الحامل معطيا الالكترونات وأيونات موجبة

$$N_2 + B\text{-energy} \rightleftharpoons N_2^+ + e^- \text{ low energy} .$$

ب- عندما تدخل العينة حجرة الكاشف فانه تتكون أيونات سالبة نتيجة لتفاعلها مع الإلكترونات الناتجة من الغاز الحامل سواء بواسطة الالتحلم او الانفصام

$$AB + e^- \longrightarrow A^+ + B^- \quad \text{dissociative reaction}$$

$$AB + e^- \longrightarrow A\ B^- \quad \text{Non -dissociative reaction}$$

ج- في كلتا الحالتين يحدث انخفاض كبير في تحرك الأيونات الموجبة عند المقارنة بتحرك الإلكترونات وعلى ذلك يحدث انخفاض ملحوظ في التيار الكهربي يمكن قياسه بواسطة Electrometer ويسجل على هيئة إشارات هذا الكاشف حساس جدا للمركبات الهالوجينية والنترات ومجموعات الكربونيل المتبادلة مع روابط زوجية والأحماض الكربوكسيلية والمركبات المحتوية على كبريت ومن أهم العوامل التي تؤثر في حساسية الكشاف هي:

أ) قوة الفولت .

ب)قوة المصدر المشع .

ج) معدل انسياب الغاز الحامل .

د) نقاء الغاز الحامل .

٢- كشاف التأين باللهب Flame ionization Detector (FID)

عندما يدخل الغاز الحامل للمواد المفصولة إلى خلية الكشاف تحترق العينة بواسطة لهب مكون من الهواء والأيدروجين ويقوم مصدر التأين بالكشاف بعمل تأين لبعض الجزيئات مكونا الإلكترونات وأيونات موجبة والتي تتحرك إلى Electrode Gab ونتيجة للفرق في الجهد بين الأنود والكاثود الذي ينشأ عن الفولت المستعمل يؤدى ذلك إلى زيادة الاشارة الموجبة التي تغذي جهاز قياس فرق الجهد .Electromter

$$\text{Organic Sample} + H_2 + O_2 \longrightarrow Co_2 + H_2o + Ions^+ + e^-$$

ويتطلب ذلك الحصول على أكثر استجابة وأقل انحراف للـــ Base line ضبط معدل سريان الغازات (نيتروجين-أيدروجين — هواء)

وأهم العوامل التى تؤثر فى حساسية هذا النوع من الكاشف :-

أ) معدل إنسياب الغاز

ب) قوة الفولت المستعمل

وهذا النوع من الكاشف يمتاز ببساطة التركيب وسهولة التشغيل والثبات وهو حساس بالقدر المناسب للمبيدات العضوية ما عدا المركبات الهالوجينية

٣) كشـاف التـأين باللـهب القلـوى Alkali Flame Ionization detector وهذا الكشاف يشابة فى التركيب الـ Fid بوضـع هـاليدات المعادن القلوية فوق لهب الـ Fid فإنة تزداد حساسية الكاشف بدرجة كبيرة تجاة المركبات المحتوية على هالوجين أو فسفور حيث يثبـت قـرص مـن بروميد البوتاسيوم مباشرة فوق اللهب ووجـود المركبـات الفسـفورية أو الهالوجينية في الغازات المحترقة يؤدي إلى زيادة التوصيل ويمكـن تقسـيم التصميمات التي تتواجد عليها هذا الكشاف إلى نوعيين أساسيين.

أ) الأول يعتمد تصميمه على قيام اللهب بوظيفة مذدوجة حيث يؤدي إلـى تسخين الملح القاعدي للامداد بذرات القاعدة في اللهب وحرق العينة لاعطـاء التفاعل .

ب)الثاني يعتمد تصميمه على الفصل بين هاتين الوظفتين وذلـك باسـتعمال خرزة التسخين الكهربائي ويؤدي ذلك إلى اختزال الـNoise .

ومن أهم العوامل التي تؤثر على حساسية هذا الكشاف :-

أ) نوع القلوي

ب) معدل انسياب الغاز

وصمم هذا الكاشف لتقدير متبقيات المبيدات الفسفورية العضوية والمحتويـة على ذرة نيتروجين مثل مركبات الترايازين كما يستخدم هـذا النـوع مـن الكاشف فى دراسة التغيرات الحيوية لتخمر السـكريات حيـث تنتـج عـدة مركبات فسفورية وسيطة كما يستخدم فى تحليل الانسجة

٤) كشاف التأين بالارجون Argon Ionization Detector

يحتوى هذا النوع على مصدر لتأين أى مصدر لإشعاعات الفا أو بيتا مثـل NI^{63} - SR^{90} - H^{3}

والتى تحدث metastable لذرات الارجون وتحدث هذة الذرات المتهيجة تأين جزئي لجزيئات المادة العضوية التي تدخل خلية الكاشف وهذا النـوع لا يتأثر نسبيا بتغير درجة الحرارة أو سريان الغاز

٥) كشاف اللهب الضوئى:(flame photometric detector(fpd

اساس عمل هذا الكشاف تتلخص فى أن إحتراق الايدروجين فى وجود الهواء لإنتاج لهب مختزل وإحتراق العناصر فى هذا اللـــهب يـــؤدى إلـــى إثـــارة الالكترونات وتصبح فى حالة هياج غير طبيعية وبخروج الالكترونات عـــن اللهب ترجع إلى حالتها الطبيعية مصدره طاقة فى صورة ضوء لـــه طـــول موجى معين (طول الموجة الضوئية مميز دقيق للعنصر) وذلـــك بإســـتعمال مرشح يؤدى إلى إزالة كل الاطوال الموجبة الاخرى ماعدا الطول الموجـــى المطلوب وهذه الموجات الضوئية تصطدم بأنبوبه Photo Multipler_التى تقوم بتحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية ويؤدى ذلـــك إلـــى زيـــادة الاشارة التى تغذى جهاز فرق الجهد.

والكشاف بالدرجة الاولى إختيارى للفسفور ويعطى إستجابة خطية تتوقـــف على كمية الفسفور بالمركب وذلك عند تزويده بمرشـــح ٥٢٦ ملليميكـــرون وتزويدة بمرشح ٣٩٤ ملليميكرون يكون إختيارى للكبريت وأهـــم العوامـــل التى تؤثر فى حساسية الكشاف :-

ا-قوة الفولت المستعمل مع انبوبة P.M

١-معدل إنسياب الغاز

٢-حالة انبوبة P.M

٣- حالة الكشاف

- كمية الضوء بالاطوال الموجية المختارة التى تمر خـــلال الســـواتر الحرارية
- كمية الضوء بالاطوال الموجية المختارة التى تمر خلال المرشح

- بوابة اللهب يجب أن تكون نظيفه
- ضرورة تنظيف الكشاف كل ٦ شهور

٦-كشاف التوصيل الحرارى :

Thermal conductivity Detector(TCD)

هذا النوع يعتمد على الاختلاف فى التوصيل الحرارى للابخرة بين سطحين احدهما ساخن و الاخر بارد ويمكن تحويل التوصيل الحرارى إلى تيار كهربائى يسهل قياسة ويستخدم tungsten filamnt الذى يسخن نتيجة إمرار تيار كهربائى ثابت خلالة وتمر الغازات (الهيليوم-الايدروجين-النيتروجين) باستمرار فوق الـ Filament حيث تشع الحرارة بمعدل ثابت وعند خلط جزيئات العينة مع الغاز المار فوق الـ Filament الساخن فان معدل فقد الحرارة يتغير وبالتالي يقدر التغير في مقاومة الـ Filament وهذا التغير عبارة عن إشارات الكشاف . **ومن أهم مميزات هذا النوع :-**

أ- رخيص وسهل الاستعمال .

ب-ثابت وأقصى درجة حرارة يتحملها ٤٥٠مْ .

ج- لا يكسر المركبات .

د-يحتاج إلى نوع واحد من الغازات (الغاز الخامل) على عكس FID الذي يحتاج إلى $Air+H_2$ بجانب N_2

الشروط الواجب توافرها في الكشاف

١- الحساسية Sensitivity

لابد أن يكون حساس جداً ويكشف عن أي آثار من المركبات الموجودة في مخلوط ما ويستعمل لجميع أنواع الغازات .

٢- الاستجابة Response

يجب أن يكون سريع الاستجابة لأي تغير في تركيب مجرى الغاز .

٣- الاستجابة الخطية مع التركيز Linear to Concentration

لابد أن تكون كثافة الاستجابة أو القراءة ذات علاقة خطية مع تركيز المركبات في مجرى الغاز .

٤-السهولة Simplicity

يجب أن يكون سهل التصميم ويتطلب عناية قليلة ويسهل فكه وتنظيفه واعادته مرة أخرى .

٥-الثبات Stability

يجب أن يظل ثابتاً على مدى واسع من درجات الحرارة وأن لا يتأثر بتغير الضغط أو سرعة الغاز .

٦- مرور الغاز التام Complete Passage

يجب ألا يحجز الغازات لمنع التكثيف أو الامتصاص خلال العملية .

ثالثاً <u>مجموعة الغازات</u>

أ-غازات حاملة لحمل المركب وتوصيلة لـ Column (النيتروجين والأرجون والهليوم)

ب-غازات للاشتعال والمساعدة على الاشتعال (هيدروجين وهواء) ويجب أن تكون درجة النقاوة بها عالية .

رابعاً **مجموعة الأجزاء الإلكترونية**

المسجل (Record) ويقوم بالتقاط الاشارات وتسجيلها على الورق الخاص موضحاً بها كافة البيانات وتقرير عن الحقنة .

خطوات تشغيل الجهاز :-

أولاً :- **ضبط الغازات** وهي النيتروجين ويعتبر Carrier Gas والهواء والأيدروجين وذلك لاشعال Detector كما يوجد في الجهاز غاز مساعد auxiliary وعن طريق الـ Flow rate يتم ضبط الغازات .

ثانيا : **تشغيل الجهاز**:-

١- يتم فتح الغازات .

٢- فتح الـ integrator وفتح Power الخاص بالجهاز .

٣- فتح الـ Det الخاص بالتشغيل واعطائه درجة حرارة التشغيل ولتكن ٢٧٠-٣٠٠ ثم يضغط على Enter ثم تضبط درجة حرارة (Inj B) لدرجة حرارة أعلى من الفرن بمقدار ٢٠م ثم ترفع درجة حرارة الفرن لدرجة٢٠٠-٢٢٠م ويترك الجهاز حتى ثبات Signal على الجهاز وتصل لأقل درجة ممكنة .

٤- يبرمج بالبرنامج المطلوب للمادة المطلوب حقنها عن طريق :

1- Oven temp .
2- Flow rate .
3- Final temp .
4- The time.
5- The speed.

ويجب أن تكون المادة مخففة بمذيب مناسب اذا كانت ثقيلة القوام ثم يتم حقنها باستخدام محقن خاص عن طريق الفتحة المخصصة لذلك مع الضغط على زر التشغيل ويبدأ الجهاز في اخراج الـ Peaks ويتم تحليل الـ Report الناتج ويجب حقن المادة أكثر من مرة للتأكد من سلامة الجهاز .

٥- يوجد في الـ Integrator عدة أزرار تؤثر على شكل Peaks يتم التغيير بواسطتها حتى يخرج Chromatogram في أحسن صورة وعلى سبيل المثال:-

أ) بالضغط على كلمة Zero (0) + Enter وفائدة ذاك أنه يراد أن يبدأ الـ Base line من أول الورقة حتى اذا أريد أن يبدأ من منتصف الورقة يضغط على Zero + 50 معنى ذلك أن يشغل الـ Peak ٥٠% من الورقة أي من منتصفها وهكذا .

ب) يضغط على ATT_2 ويضغط على رقم 2 + Enter وهــذه الكلمــة تعني عملية تكبير أو تصغير وكلما كان الرقم المكتوب صغيرا كـــان الـــ Peaks كبيرا في الرسم والعكس صحيح .

ج) chart speed ويرمز لها بالرمز CHT.SP وتعنـــي ســرعة الورقــة والمقصود عدد السم التي يتم رسمها في الدقيقة مثل سرعة الرسم١سم /الدقيقة.

د) Pk.w وتعني عرض الـــ Peak .

هـــ) THR .SH لاظهار المركب الاساسي واخفاء الـــ Peaks الصغير جدا

و) يضغط على AR.rej ثم صفر ثم Enter .

ز) يضغط على (OP) ثم (١) + Enter حيث يكتب التاريخ والساعة .

هذا على سبيل المثال وبعد كتابة ما سبق على الـــ Integrator يكون جاهز لاستقبال وتسجيل البيانات .

٧- تقدير درجة الذوبان في الكحول المخفف

معظم الزيوت العطرية تذوب في الكحول المطلق وهناك أنواع معينة مـــن الزيوت لا تذوب في الكحول المخفف إذابة كاملة وتنفصل بعض مكوناتـــها فمثلا زيت البرتقال تنفصل منه الشموع عند اذابة الزيت في كحـــول ٩٠% ومن الممكن تقدير عدد الحجوم من الكحول المخفف اللازم لإذابة حجم واحد من الزيت اذابة تامة وهو ما يعرف بدرجة الذوبان في الكحـــول المخفــف والكحول المستخدم فى تقدير درجة القابلية للذوبان يكون تركيزة عادة مـــن ٥٠% حتى ٩٥% ويجب عقب تحضير كل تركيز من التركيزات الســـابقة التأكد منة عن طريق تقدير الوزن النوعى له.

ويجرى هذا التقدير كما يلى :

١-يوضع ١ سم من الزيت فى مخبار زجاجى نظيف سعة ١٠سم

٢-يضاف الكحول معلوم التركيز ببطيء وبكميات صغيرة ويرج المخبار مباشرة بعد كل إضافة ويستمر فى الإضافة جتى الحصول على محلول رائق وتدون عدد السنتيمترات التى لزمت لحدوث الترويق .

٣-يستمر فى إضافة الكحول بكميات صغيرة والرج عقب كل إضافة حتى تصبح الكمية المضافة من الكحول ١٠سم٣ وإثناء ذلك يلاجظ مظهر المحلول

٤-إذا لم يحدث تكوين محلول رائق عند اى نقطة اثناء إضافة الكحول يعاد الاختبار بإستعمال كحول ذو تركيز أكبر ويراعى ان تكون درجة حرارة الاختبار ثابتة على ٢٠ م

٥-فى حالة الزيوت التى لا تذوب ذوابا كاملا فى الكحول المخفف اى لا تعطى محلول زائبا يلاحظ مظهر المحلول ويوصف بالاصطلاحات الاتية :- لامع- عكر نوعا- عكر - داكن-رائق-رائق نوعا .

فإذا كانت عدد السنتيمترات التى لزمت لاذابة كمية من الزيت إذابة كاملة هى ٢,٧ سم٣ من الكحول الذى تركيزه ٧٠% وإستمر المحلول رائقا دون حدوث تعكير عند إضافة كمية اخرى من الكحول نفس التركيز حتى ١٠سم تدون النتيجة كالاتى : كامل الاذابة فى ٢,٥ ــ ٣ سم كحول تركيز ٧٠% فأكثر حتى ١٠ سم٣ وفى حالة إنفصال بعض مكونات الزيت يجب ذكرهاوذكر الفتره اللازمة للانفصال

٨-تقدير راسب التبخير

يقصد براسب التبخير النسبة المؤية لمكونات الزيت التى لا تتطاير على درجة١٠٠ م وتقدير راسب التبخير له أهمية كبيرة في تقدير درجة جودة ونقاوة الزيوت العطرية عموماوبعض الزيوت العطرية خاصة وذلك مثل زيوت الموالح . فمثلا يدل إنخفاض راسب التبخير لزيوت الموالح على إضافة مواد طيارة اخرى ويدل ارتفاعه على إضافة مواد غريبة معينة مثل الزيوت الثابتة أو المرتفعة فى درجة غليانها .

ومن المهم جدا مراقبة الزيت اثناء التسخين حيث يمكن بذلك الاستدلال على المواد المنخفضة فى درجة غليانها والمغشوش بها الزيت وكذلك يمكن مراقبة رائحة الزيت المتبقى بعد عملية التسخين "اى راسب التبخير " حيث يمكن الاستدلال منها على المواد المرتفعة فى درجة غليانها والمضافة للزيت مثل زيت خشب السيدر كذلك يمكن تقدير رقم الحمض والتصبن لراسب التبخير لان إضافة مواد غريبة تغير من هذه الارقام فإضافة الزيوت الثابتة ترفع من رقم التصبن .

طريقة التقدير

١-ينظف طبق تبخير أو جفنة صينى جيدا ويجفف ويوزن بعد تبريدة فى مجفف حتى رابع رقم عشرى

٢-يوزن بالطبق كمية مناسبه من الزيت بدقة.

٣-يسخن الطبق بمحتوياتة على حمام مائى لمدة مناسبة ثم يوضع فى مجفف لمدة نصف ساعة حتى تصل درجة حرارتة لدرجة حرارة الغرفة.

٤-يوزن الطبق بعد التبريد ويحسب وزن المتبقى "راسب التبخير".

٥-تحسب النسبة المئوية للمتبقى بالنسبة لوزن العينة المأخوذة

ويراعى الاعتبارات التالية في تقدير الراسب :

١-يجب أن يكون الطبق المستخدم أو الجفنة قطرها ٨٠ ملليمترات وعمقها ٤٥ ملليمتر وكذلك مناسبة حجم العينة ومدة التسخين وقد وجد أن ذلك بالنسبة لمقاسات الطبق يقلل من عملية البلمرة التى تحدث للزيت نتيجة لتسخينها لفترة طويله

٢-لما كانت الزيوت العطرية عبارة عن مخاليط من مواد معقدة التركيب لذلك فالحصول على وزن ثابت للمواد التى لا تتطاير على درجة ١٠٠ م أو ما يعرف براسب التبخير يصبح أمرا صعبا وذلك لان بعض مكونات الزيوت الغير متطايرة أو المرتفعة فى درجة غليانها يحجز بينها بعض

المواد المتطايرة والمنخفضة في درجة غليانها لذلك فقد أمكن تحديد راسب التبخير عندما يكون الفرق بين وزنين متتاليتين لا يزيد عن ٠,١ % ويكون الوزن الثابت بعد التسخين للراسب لمدة ساعة إضافيه عن الوقت المحدد للتسخين (الوزنة الاولى) ويراعى توحيد الظروف من حيث درجة الحرارة وزمن التسخين بالنسبة للعينات المختبرة للحصول على نتائج موحدة .

٣-فى حالة المواد التى تحدث بها ظاهرة البلمرة بسرعة وبشكل واضح نتيجةالتسخين يجرى التقدير تحت تفريغ بإستخدام درجة حرارة بسيطة أو بدون حرارة

ثالث عشر : كبريتات الصوديوم

توجد كبريتات الصوديوم فى أى منظف صناعى بصفة عامةوفى مساحيق الصابون كمادة مالئة وتجرى عليها هذه الاختبارات :

١- نسبة الرطوبة (سبق ذكرة)

٢- نسبة كلوريد الصوديوم (سبق ذكرة)

٣- تعين نسبة الكبريتات .

(تعين نسبة كبريتات الصوديوم)

١-يتم التخلص من المواد الغير ذائبة فى الكحول كما سبق فى تحاليل الصابون .

٢-يؤخذ المتبقى على ورقة الترشيح لاجراء باقى الخطوات حيث تذاب فى ١٠٠سم^3 ماء مقطر ساخن ويرشح المحلول وينقل إلى دورق عيارى ٥٠٠ ويكمل للعلامة (الوزنة ١ جم من العينة) .

٣-يسحب حجم معين ٥٠ سم بواسطة ماصة مدرجة وينقل إلى كأس سعة ٤٠٠ سم ويبخر المحلول إلى النصف .

٤-يعادل المحلول بمحلول حمض هيدروكلوريك مركز ثم يضاف زيادة ١سم من الحامض ويغلى المحلول برفق لمدة نصف ساعة ثم يبخر المحلول حتى

الجفاف على سخان ثم يضاف للراسب ٣سم حامض هيدروكلوريك مركزويخفف بإضافة ماء ساخن يكفى لاذابة كل المواد القابلة للذوبان فى الماء ثم يرشح المحلول على ورقة ترشيح ويستقبل الرشيح فى كأس زجاجى سعة ٨٠٠ سم مع غسيل الراسب بماء مقطر ساخن بحيث يصبح الحجم النهائى للرشيح ونواتج الغسيل حوالى ٥٠٠ سم .

٥-يضاف ٥سم من محلول كلوريد الباريوم ثم يسخن برفق لمدة نصف ساعة حتى يتجمع الراسب فى قاع الكأس ويبرد المحلول وتضاف قطرات من كلوريد الباريوم للتأكد من عدم تكوين راسب ابيض ثم يرشح الجزء الرائق بحذر خلال ورقة ترشيح موزونة ثم يضاف ١٠سم من حمض هيدروكلوريك ٤ عيارى على الراسب المتروك فى الكاس والتقليب لمدة ٥ دقائق مع التسخين الخفيف ثم يخفف بالماء حتى ١٠٠سم ويترك الراسب يستقر ثم تكمل عملية الترشيح خلال نفس ورقة الترشيح يغسل الراسب أكثر من مرة حيث ينقل الراسب كلية إلى ورقة الترشيح ثم يكمل عملية الغسيل حتى تمام التأكد من خلو الراسب من الكلوريدات يحرق الرسب فى فرن إحتراق حتى ثبات الوزن ويوزن على هيئة كبريتات باريوم علما بان الاحتراق يكون على درجة ٦٠٠-٨٠٠ م ويلاحظ ان الغسيل بحامض الهيدروكلوريك المخفف يذيب اى فوسفات باريوم ممتص بواسطة كبريتات الباريوم المترسبة وتحسب نسبة الكبريتات على هيئة كبريتات الصوديوم = $\frac{٦٠,٨٦ \times و١}{و}$

حيث و ١ = وزن الراسب

و= وزن العينة الموجودة فى الحجم المأخوذ لترسيب الكبريتات (٥٠سم تحتوى على ٠,١جم عينة)

رابع عشر :مضادات الاكسدة

تتعرض بعض الاغذية عند تحضيرها وتجهيزها لعملية القلى فى الزيت عند طهيها واثناء عملية الطهى أو التحمير يتعرض الزيت إلى درجات حرارة

عالية فى وجود الهواء مما يؤدى إلى تغيرات منها الاكسدة وبعض التغيرات الكميائية للزيت واستخدام مضادات الأكسدة للحد من هذه التغيرات التي تؤثر على جودة الزيت المستخدم يعتبر من أهم المواد التى تضاف للحد أو تقليل عمليات الأكسدة وعلى الرغم من رفض إستخدام المواد الكميائية كمضادات اكسدة الا ان الاهتمام العالمى يتجة لاستخدام مضادات الاكسدة الطبيعية كنشاط مضاد للاكسدة ويعتبر الثبات ضد الاكسدة عامل مهم لقياس جودة الزيوت والدهون ويمكن تعريفها بمدى مقاومة الزيوت والدهون للاكسدة تحت ظروف تخزينية غير مناسبة وتقاس بالوقت الذى يلزم لظهور رائحة غير مرغوبة يمكن الاحساس بها عن طريق حاسة الشم من اول وهلة بالاضافة لاختبارات تقدير رقم البيروكستيد وإختبار التزنخ ويجرى على مضادات الاكسدة إختبارات تسريع الاكسدة للحكم على مدى كفائتها فى ثبات الزيوت والدهون المضافة اليها وقد اقترحت عدة طرق لاسراع تفاعلات الاكسدة التى تتم فى الزيوت والدهون منها تطبيق تعريض العينة للضوء القوى او إضافة مساعدات اكسدة معدنية ولكن وجد انه يصعب التحكم فى هاتين الطريقتين وإسراع التفاعل يتم الان باستخدام درجات حرارة معينة .

وطريقة إسراع الاكسدة تتم كما يلى :

١-يتم تجهيز ٣ دوارق مخروطية سعة ٥٠٠سم .

٢-يوضع فى كل دورق ١٥٠جم من العينة .

٣-توضع الدوارق الثلاثة فى حمام مائى على درجة ٩٧,٨ م

٤-توصل الدوارق الثلاثة بخراطيم مطاط متصله بمضخة دفع هواء داخل الدوارق وتستمر فى دفع الهواء ١٤ ساعة .

٥-تؤخذ عينات كل ساعة ويقدر لها البيروكسيد ويدون الرقم الناتج ويعمل

منحنى يدل على عدد الساعات ورقم البيروكسيد لمعرفة اى العينـــات اكـــثر ثباتا فى الرقم مع ملاحظة عمل بيروكسيد فى بداية التجربة لاعتبـــارة رقـــم البداية الذى يستدل على اساسة ويقارن بالرقم النهائى .

ويمكن القول ان تأثير مضادات الاكسدة فعال فى الزيوت وفى التركـــيزات المنخفضة إذ لا يزداد تركيزها على اجزاء مـــن مائـــة مـــن ١% وتعمـــل التوكوفيرولات كمضادات للاكسدة فى تركيزات ضئيلة مثل تلك الموجـــودة بها طبيعيا فى الزيوت النباتية وإذا إرتفعت عن هذه النسبة المثالية فإنها قـــد تعمل كمساعدات اكسدة .

خامس عشر :حامض السلفونيك

يدخل حامض السلفونيك فى صناعة المنظف الصناعىويتم تقدير تركيز الحامض للتأكد من كفاءته قبل الاستخدام حيث يتم معايرتة بمادة الهيامين كما يلى :

١-يتم وزن ١جم من الحامض الذى يبلغ وزنة الجزئى ٣٢١ فى كأس صغير وبعد الاذابة الكاملة ويستعان فى ذلك بالتدفئة على سخان تنقل إلى دورق معيارى سعة لتر

٢-يؤخذ حوالى ٢٠سم باستخدام ماصة وتوضع فى مخبار بغطاء ويضـــاف اليه ٢٠سم كلوروفورم +٥سم من مخلوط الكاشف (mixed indicator)

٣-تتم المعايرة باستخدام (HYAMIN)هيامين

طريقة الحساب

$$\text{ACTIVE MATTER} = \frac{V \times F}{WT}$$

نبذة عن المحلول القياسى

الاسم العلمى له DODOCYLSULPHATE والوزن المكافىء 288.318 ولابد ان توزن تامة الجفاف ولتحضير محلول ٠,٠٠٢ ع منه .

ا) يتم وزن 0.582 GM تامة الجفاف فى كأس ٥٠ مم.

ب)وبعد ذلك يتم تحويلها إلى دورق معيارى سعتة ١ لتر ومدة صلاحيه ذلك المحلول ١٤ يوم من تاريخ تحضيرة .

تحضير الهيامين الوزن المكافىء له =M.W:448

١) نزن ٠,٩جم من الملح تام الجفاف فى كأس صغير ويتم تحويلـــها إلـــى دورق معيارى سعتة ١ لتر وذلك لتحضير ٠,٠٠٢ ع هيامين .

٢) معايرة مادة الهيامين المستخدمه فى تقدير المادة الفعالة

يؤخذ ٢٠ مللى من DODOCYLSULPHATE باستخدام ماصة وتوضع فـــى مخبار بغطاء ويضـــاف اليـــه ٢٠ مللـــى كلورفـــورم وباضافـــة MIXED INDICATOR 5ML

طريقة الحساب $N \times V = N^{-} \times V^{-}$

$N \times V$ DODO=??$\times V^{-}$ HYAMIN

- NORMAL ITY OF HYAMIN $= \dfrac{(n \times v)\ \text{dodocyl}}{\text{vol of hyamin}}$

وبذلك أصبح لدينا محلول هيامين معلوم العيارية وبذلك نعاير المادة الفعالـــة فى السلفونيك عن طريق الخطوات السابق ذكرها

طريقة الحساب

اولا :حساب العامل FACTOR

$$F = \frac{\text{C.cxN of hyamin} \times 321 \times 1000 \times 100}{(20)\ _{v} \times 1000}$$

N=NORMALITY OF HYAMIN

321= MOLECULER WT FOR SULPHONIC ACID

V= THE VOLUM OF SULPHONIC ACID

$$\text{ACTIVE MATTER} = \frac{V \times f}{Wt} = \%$$

WHERE

V= VOLUM OF HYAMIN

WT = WEIGHT OF THE SAMPLE

F= FACTOR

أو بطريقة اخرى

$$\text{ACTIVE MATTER} = \frac{\text{Vol of hyamin} \times \text{n of hyamin} \times \text{mwt(sulphonic)} \times 1000 \times 100}{\text{VOL OF sulphonic} \times \text{WT of sample} \times 1000}$$

الخامات والمواد الكيماويه التي تستخدم في المعامل بكميات كبيره

استعرضنا فيما سبق التحاليل التى تجرى على الخامات الـــواردة لوحـــدات الانتاج المختلفة والان سوف نتكلم عن المواد الكيماويه التى تســـتخدم فـــى المعامل لخدمه التحاليل التى تجرى على الخامات الواردة:

أولا: كحول الميثيل

CH_3OH

الكحول الميثيلى عبارة عن سائل عديم اللون ذو رائحه شبيهه برائحة الكحول الايثيلى وهو يمتزج بكل من الماء والكحول الايثيلى بجميع النسب والكحـــول الميثيلى ذو تأثير سام ، أشد من تأثير الكحول الايثيلى ، وهو يتســـبب فـــى فقدان الابصار قبل وقوع الوفاة ، وقد يرجع تأثيره السام الى نواتج أكســـدته ، وهى الفورمالدهيد وحمض الفورميك ويســـتعمل الكحـــول الميثلـــى فـــى الصناعه كمذيب كما فى صناعة الورنيشات ، ويستخدم كذلك فـــى صناعـــه عدد كبير من المركبات الكميائيه مثل ميثيل الانيلين الذى يستخدم بدوره فـــى صناعه الاصباغ ومثل مركب سليسيلات الميثيل الذى يستخدم فى الطب كمـــا يستخدم ايضا فى تحضير بعض الاسترات التى تدخل فى تركيب كثير مـــن الروائح والعطور . ويخلط الكحول الميثيلى بـــالكحول الايثيلـــى لتحضـــير الايثيلي المستخدم صناعيا كما يستخدم كمذيب فى بعض التحـــاليل الخاصـــه بالزيوت والروائح .

(الخواص الكميائيه)

١ –التأكسد

يتأكسد كحول الميثايل معطيا مركـــب الفورمـــالدهيد أولا ثـــم حمـــض الفورميك

$$CH_3OH \xrightarrow{O} CH_2O \xrightarrow{O} H.COOH$$

ويمكن أكسدة كحول الميثيل إما بواسطه سلك ساخن من النحاس أو بواسطه مخلوط من حمض الكبريتيك وثانى كرومات البوتاسيوم أو بفعل محلول برمنجانات البوتاسيوم المحمضه

١)سخن قليلا من الكحول الميثيلى فى انبوبه اختبار حتى يبلغ درجه الغليان ثم سخن سلك حلزونى من النحاس فى اللهب (حتى يتأكسد النحاس الى اكسيد نحاس)

واغمسه وهو ساخن فى الكحول وأعد التجربه عدة مرات ولاحظ رائحه الفورمالدهيد النفاذة .

ويمكن الكشف على الفورمالدهيد المتكون كما يلى :-

أ-اضف الى محلول الكحول الذى سبق اكسدته بضع قطرات من محلول الريزوسينول المخفف ثم أضف بإحتراس حوالى ٢ سم ٣ من حامض الكبريتك المركز بحيث ينزلق الحمض على جدار الانبوبه مكونا طبقه منفصله بقاع الانبوبه . لاحظ تكون حلقة حمراء بنفسجية عند سطح الانفصال التى سريعا ما تتحول الى راسب ابيض يتغير لونه تدريجيا حتى يصبح بنفسجيا مائلا للاحمرار .

ملحوظه : يتكون محلول الريزوسينول من إذابه ٨ جم فى ٤٠٠ سم ٣ من حامض الكبريتيك ١%.

ب- ضع فى انبوبه اختبار ١سم٣ من محلول $K_2Cr_2O_7$ و٠,٥سم٣ من حامض H_2So_4 المركز برد المزيج المتكون تحت ماء الصنبور ثم أضف ٠,٥ سم٣ من الكحول الميثيلى وسخن بلطف . لاحظ تصاعد رائحة الفورمالدهيد النفاذة وإخضرار لون المحلول .

جـ) أضف بضع نقط من الكحول الميثيلى الى محلول محمض من برمنجانات البوتاسيوم سخن المحلول ولاحظ تصاعد غاز ك أ٢ (الكحول الايثيلى لا ينتج عنه ك أ٢).

٢-تكوين الاستر

يتفاعل الكحول الميثيلى مع الاحماض فى وجود كاشف ماص للماء لتكوين الاسترات ويستخدم استر ساليسيلات الميثيل الناتج عن تفاعل الكحول الميثيلى مع حمض السالسيليك والذى تشبه رائحته رائحة زيت الكافور فى الكشف عن وجود الكحول الميثيلى .

$$CH_3OH + Ho.C_6H_4.COOH \longrightarrow Ho.C_6H_4.COOCH_3 + H_2O$$

ضع ٠,٥ سم³ من الكحول الميثيلى فى انبوبه اختبار جافة ثم اضف اليه ٠,٥سم³ من (يد٢ كب أ٤) المركز وحوالى ٠,٥ جم من حمض الساليسيليك (أو احد املاحه) سخن المحلول تسخينا هينا لمدة دقيقتين ثم برده تحت ماء الصنبور صب السائل فى كأس صغير يحتوى على محلول بيكربونات الصوديوم ولاحظ الرائحه المميزه لأسترساليسالات الميثيل .

ثانيا الكحول الايثيلى

CH_3CH_2OH

الكحول الايثيلى عبارة عن سائل عديم اللون ذو طعم لازع ورائحته مستساغة وهو يمتزج بكل من الكحول الميثيلى والماء بجميع النسب .

ويستخدم الكحول الايثيلى فى تحضير المشروبات الروحيه وكمذيب أو كماده أوليه فى كثير من الصناعات مثل صناعة الورنيشات والبويات والاصباغ والصابون والمفرقعات والعطور كما يستخدم فى تحضير كثير من المواد الكيماويه مثل الايثير والكلوروفورم وأحيانا يستخدم الكحول كوقود أو فى الاضاءة ويستخدم فى بعض التحاليل كما فى تقدير الحموضه ورقم الحموضه ورقم التصبن فى الزيوت والدهون .

(الخواص الكميائيه)

١ –التأكسد

يتأكسد الكحول الايثيلى فى وجود بعض العوامل المؤكسدة متوسطه القـوة معطيا مركب الاسيتالدهيد:

$$CH_3.CH_2OH \xrightarrow{O} CH_3.CHO+H_2O$$

أضف ٠,٥ سم ٣ من حامض H_2SO_4 المركز الى محلول متوسط القوة مـن $K_2Cr_2O_7$ ثم برد المزيج تحت مياة الصنبور .أضـــف ٠,٥ سـم ٣ مـن الكحول الايثيلى

ثم سخن تسخينا هينا ولاحظ تصاعد رائحة الاسيتالدهيد النفاذة .

٢–حامض الكبريتيك المركز

عند خلط حامض الكبريتيك المركز بالكحول الايثلى يتكون فى التو المركـب المسمى كبريتات الايثيل الهيدروجينيه وعند اضافـــة زيـــادة مـــن حـــامض الكبريتيك المركز يتصاعد غاز الايثيلين بالتسخين .

٣–تكوين الاستر

تتفاعل الاحماض الضعيفه مثل حامض الخليك مع الكحول الايثيلى ببطـــىء جدا حتى انه لا يظهر اى تغير محسوس فى مدى عدة ساعات وتزداد سرعة التفاعل فى وجود الاحماض القويه مثـــل حمــض الكــبريتيك المركــز أو غازكلوريد الهيدروجين وسريعا ما يصل التفاعل الى حاله الاتزان

$$C_2H_5OH+CH_3COOH \longrightarrow CH_3.COOC_2H_5+H_2O$$

ضع فى انبوبه اختبار ١ سم^3 من كل من حمض الخليك والكحول الايثيلـــى (أو كميه صغيرة من خلات الصوديوم) ثم أضف ٠,٥سـم^3 مـن حمــض الكبريتيك المركز سخن المخلوط الناتج فوق حمام مائى لمدة دقيقتين ثم صب المحلول فى كأس به محلول مخفف من بيكربونات الصوديوم ولاحظ تصاعد الرائحه العطريه المميزه لاسترخلات الايثيل .

٤-تفاعل اليودوفورم

يتفاعل الكحول الايثيلى مع الهالوجينات فى وجود القلويات (أو مع محلول الهيبوكلوريت ..الخ)ومعطيا مركب الكلوروفورم أواليودوفورم أوالبروموفورم تبعا لنوع الهالوجين المستخدم فى التفاعل فيتفاعل اليود مثلا مع كحول الايثايل فى وجود هيدروكسيد الصوديوم لتكوين المركب المتبلور أصفر اللون (اليودوفورم)

$$CH_3.CH_2OH \xrightarrow{I_2/NaOH} CI_3.CHO \xrightarrow{NaOH} CHI_3 + H.COO\ Na$$

اضف ٣سم من محلول اليود فى يوديد البوتاسيوم الى ١ سم ٣ من الكحول الايثيلى ثم اضف الى المحلول الناتج محلول هيدروكسيد الصوديوم قطرة بقطرة حتى يتحول لون المحلول الى اللون الأصفر سخن المحلول فوق حمام مائى لمدة٥ دقائق ثم اتركه ليبرد تدريجيا لاحظ تكوين راسب أصفر متبلورمن اليودوفورم الذى يتميز برائحته الخاصه

ويستخدم هذا التفاعل فى التفرقه بين الكحول الميثيلى والايثيلى حيث لايعطى الكحول الميثيلى هذا التفاعل .

ثالثا : الاستيون

$CH_3CO.CH_3$

يوجد الاستيون ابسط اعضاء مجموعة الكيتونات بكميات ضئيله جدا فى سوائل الجسم وربما كان ناتجا عن تأكسد الدهون وهو يوجد كذلك بكميات صغيرة من ضمن نواتج التقطير الا تلافى للخشب والاسيتون سائل عديم اللون ذو رائحة لطيفه مميزه وهو يمتزج بالماء بجميع النسب الا انه يمكن طردة من إلمحلول باذابه كميه كبيره من كلوريد الكالسيوم الصلب ويستخدم الأسيتون كمذيب كما يدخل فى كثير من الصناعات مثل صناعة السليلوز والعطور .الخ . وهو من أحسن المواد المذيبه لغاز الاستلين .

الخواص الكميائيه

١-اختبار اليودوفورم

يعطى الاسيتون اختبار اليودوفورم على البارد كما يلى :

$$CH_3.CO.CH_3 \xrightarrow{I_2/NaOH} Cl_3CO.CH_3 \xrightarrow{NaOH} CHI_3 + CH_3COONa$$

اخلط ١ سم٣ من الاسيتون مع ١ سم٣ من الماء ، ثم أضف ٣ سم٣ من محلول اليود فى يوديد البوتاسيوم أضف محلول هيدروكسيد الصوديوم على قطرات ، لاحظ اختفاء لون اليود وظهور راسب أصفر متبلور من اليودوفورم ذو الرائحة الخاصه المميزه (يعطى الاسيتون هذا الاختبار على البارد ، وذلك بخلاف كل من الكحول الايثيلى والاستيالدهيد)

٢-التأكسد

لا يتأثر الأسيتون بالعوامل المؤكسدة متوسطه القوة فى درجات الحرارة العاديه ولكنه يتأكسد ببطىء عند تسخينه الى درجة الغليان مع محلول برمنجانات البوتاسيوم متحولا الى حامض الخليك وبما أن الاسيتون لا يتأثر بالعوامل المؤكسدة بسهوله فإنه لا يتصرف إذا كعامل مختزل .

$$CH_3.CO.CH_3 \xrightarrow{O} CH_3.COOH$$

اضف ١ سم ٣ من محلول برمنجانات البوتاسيوم المخفف الى ١ سم٣ من الاسيتون ولاحظ عدم اختفاء لون البرمنجانات . سخن المحلول تسخينا هينا ولاحظ زوال لون البرمنجانات تدريجيا وتصاعد ابخرة حمض الخليك ذات الرائحه المميزه .

رابعا : الكلوروفورم

$CHCl_3$

الكلوروفورم عبارة عن سائل عديم اللون ذو طعم حلو ورائحة خاصه ،ويستخدم الكلوروفورم كمادة مخدرة إما وحدة أو مختلطا بالكحول والايثير وهو يغلي عند درجة ٦١,٢ م ، وهو أثقل من الماء . والكلوروفورم قليل

الذوبان في الماء ، وهو يستخدم كمذيب لكثير من المواد مثل الدهان والمطاط والقلويات.. إلخ وهو لا يشتعل .

الخواص الكيميائية

١ – وجود الهالوجين

يمكن الاستدلال على وجود الهالوجين بالكلوروفورم باجراء اختبار بايلشـتين كما يلي :

سخن طرف سلك من النحاس في لهب المصباح حتى يختفي اللون الأخضـر ويصبح اللهب عديم اللون . اغمس السلك الساخن في الكلوروفورم ثم سـخنه مرة أخرى في اللهب ولاحظ تلون اللهب باللون الأخضر ، وذلـك نتيجـة لتكون كلوريد النحاس المتطاير .

٢–الكلوروفورم النقي مركب ذو قابلية قليلة للتفاعل ، فهو مثلا يتفاعل مـع نيترات الفضة ولا يتأثر بمحلول برمنجانات البوتاسيوم .

(أ) أضف ١ سم^{٣} من محلول نيترات الفضة إلى نصف سم^{٣} من الكلوروفورم ثم رج المزيج لفترة قصيرة ، ولاحظ عدم تكون راسب .

(ب) أضف بضع قطرات من محلول برمنجانات البوتاسيوم إلى ١ سم^{٣} مـن الكلوروفورم ، ثم أضف ١ سم^{٣} من الماء ورج المزيج جيدا . لاحـظ عـدم اختفاء لون البرمنجانات دليلا على عدم حدوث تفاعل .

٣ –التحليل المائي

لا يتفاعل الكلوروفورم مع محلول هيدروكسيد الصوديوم المائى .وذلك لقلـه ذوبان الكلوروفورم فى الماء ، ولكنه سريعا ما يتحلل مائيا فى وجود محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم الكحولى معطيا فورمـات البوتاسـيوم وكلوريد البوتاسيوم .

$$H.C\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix} \xrightarrow{H.OH} \left[H.O\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right] \xrightarrow{-H_2O} H.COOH + HCl$$

أضف حوالى ٣ سم³ من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولى الـــى ٠,٥ سم ³ من الكلوروفورم وسخن المحلول الى درجه الغليان لمدة دقيقتين .قســم المحلول الى جزءين متساويين :

(أ) اكشف عن كلوريد البوتاسيوم كما يلى :

حمض جزء من المحلول باضافه حمض النيتريك المخفف ثم اضف محلـول نترات الفضه . لاحظ تكون راسب ابيض من كلوريد الفضه .

(ب) اكشف عن فورمات البوتاسيوم كما يلى :

حضر محلولا متعادلا من جزء من المحلول السابق وذلك باضافه حمــض النيتريك المخفف حتى يصير المحلول حمضى التأثير ثــم اضــف محلــول هيدروكسيد الامونيوم المخفف حتى يصير المحلول متعادلا ثم سخن المحلول إلى درجة الغليان لطرد الزيادة من النشادر .

أضف إلى هذا المحلول محلول كلوريد الزئبقيك ، ولاحظ تكون راسب مــن كلوريد الزئبقوز الذي يتلون باللون الأسود في وجود النشادر .

٤ – اختزال محلول فهلنج

بما أن الفورمات احدى نواتج التحلل المائي للكلوروفورم ، فهو لذلك يخـتزل محلول فهلنج متحولا إلى كلوريد الصوديوم وكربونات الصوديوم .

أضف قطرتين من الكلوروفورم إلى ٣ سم³ من محلول فهلنج ، ثــم ســخن المحلول لمدة دقيقتين . ولاحظ تكون راسب أحمر من أوكسيد النحاسوز .

٥- اختبار الأيزوسيانيد أو الكربيلامين

يعد اختبار الأيزوسيانيد أو الكربيلامين اختبارا مميزا للكلوروفورم ، وهو يتلخص في تسخين الكلوروفورم مع أحد الأمينات في وجود هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي وتتصاعد في هذا التفاعل رائحة الأيزوسيانيد النفاذة .

$$C_6H_5NH_2 + CHCL_3 + 3\,KOH \longrightarrow C_6H_5.NC + 3\,KCL + 3\,H_2O$$

ضع ١ سم^3 من هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي في أنبوبة اختبار ثم أضف قطرتين من الأنيلين وقطرتين من الكلوروفورم ، وسخن المحلول تدريجيا . لاحظ تصاعد الرائحة النفاذة غير المستساغة للأيزوسيانيد أضف حامض يد كل المركز إلى مخلوط التفاعل ولاحظ اختفاء رائحة الأيزوسيانيد .

خامسا : حامض الخليك

CH_3COOH

يمثل حمض الخليك في خواصه وتفاعلاته مجموعة الأحماض الدهنية أصدق تمثيل وهو عبارة عن مادة صلبة متبلرة تشبه الثلج تنصهر عند درجة ١٧ مئوية متحولة إلى سائل عديم اللون يغلي عند درجة ١١٦ مئوية .

ذو رائحة تشبه الخل .

وحمض الخليك أثقل من الماء وهو يمتزج به بجميع النسب ويمتص الرطوبة من الجو وهو في محاليله المخففة غير سام إلا أنه بحالته الخالصة ذو تأثير حارق على الجلد وتذوب جميع أملاح الحمض في الماء ما عدا أملاح الفضة والزئبقوز وبعض الأملاح القاعدية .

الخواص الكيميائية

١- الخاصية الحمضية

أضف بضع قطرات من حمض الخليك إلى ١ سم^3 من الماء ثم أضف هذا المحلول إلى ١ سم^3 من محلول بيكربونات الصوديوم في الماء ، ولاحظ حدوث فوران نتيجة لتصاعد غاز ثاني أوكسيد الكربون .

(أملاح الحمض لا تعطي هذا الاختبار) .

٢- حمض الكبريتيك المركز

ليس لحمض الكبريتيك المركز تأثير محسوس على حمض الخليك ويحل حمض الكبريتيك المخفف أو المركز محل حمض الخليك في أملاحه ، ويمكن تمييزه برائحته الخاصة .

٣- التأكسد

يتميز حمض الخليك بمقاومته لفعل العوامل المؤكسدة حتى أنه غالبا ما يستخدم كمذيب لبعض المواد العضوية التي يراد أكسدتها .

(١)حضر محلولا من حمض الخليك في الماء ثم أضف إليه بضع قطرات من محلول برمنجانات البوتاسيوم المخفف .

لاحظ عدم زوال لون البرمنجانات .

(ب) سخن مخلوطا مكونا من نصف سم^3 من حمض الخليك الثلجي و نصف سم^3 من حمض النيتريك المركز . لا يحدث أي تفاعل محسوس

٤- الاختزال

حمض الخليك ليس له قدرة على الاختزال وذلك لمقاومته للتأكسد كما سبق شرحه ، وهو يختلف في هذا عن حمض الفورميك .

(أ)أضف الي ١ سم^3 من محلول الحمض المتعادل ١ سم^3 من محلول نترات الفضة النشادري . لاحظ تكون راسب أبيض من خلات الفضة على البارد الذي يذوب بالتسخين .

(ب)أضف إلي ١سم^3 من محلول الحمض المتعادل ١ سم^3 من كلوريد الزئبقيك لا يتكون راسب .

٥-كلوريد الحديديك

يتفاعل حمض الخليك (في محلوله المتعادل)مع كلوريد الحديديك مكونا خلات الحديديك التى تتحول بالتسخين الى خلات الحديديك القاعديه .

$CH_3COOH + FeCl_3 \longrightarrow (CH_3.COO)_3Fe$ —— $CH_3.COO.Fe(OH)_2$

اضف الى محلول حمض الخليك المتعادل بضع قطرات من محلول كلوريـــد الحديديك ولاحظ تلون المحلول باللون الاحمر . سخن المحلول لدرجه الغليان ولاحظ انفصال راسب بنى من خلات الحديديك القاعديه .

٦-تكوين الاستر .

يتفاعل حمض الخليك مع كل من الكحول الايميلى و الكحـــول الايثيلـــي معطيا استرات خلات الايثيل وخلات الايميل على الـــترتيب التـــى تتمـــيز بروائح عطريه خاصه .

(أ) اضف ١ سم ٣ من حمض الخليك الى ١ سم ٣ من الكحول الايثيلى ثـم اضف ٠,٥ سم ٣ من حمض الكبريتيك المركز وسخن المزيج فـــوق حمـــام مائى لمدة خمس دقائق .برد المحلول ثم صبه فى كأس بــــه محلـــول مـــن بيكربونات الصوديوم ولاحظ تصاعد ابخرة خـــلات الايثيـــل ذات الرائحـــه العطريه .

المواصفات التى يتم على أساسهاإستلام الخامات الواردة

الزيوت والشحوم

المواصفة / اسم الخامة	نسبة الاحماض الدهنية الحرة	نسبة الرطوبةوالشوائب والمواد الغير قابلة للتصبن	الرقم اليودى	درجة التتر	درجة الانصهار	رقم التصبن
زيت نوى النخيل	لا تزيد عن ٥%	لا تزيد إجمالى هذه الوادعن ١%	من ١٤-٢٣	٢٦/٢٠ م	٢٦/٢٤ م	٢٥٥/٢٤٢
زيت جوز الهند	لا تزيد عن ٣,٥ % كحامض لوريك	لا يزيد إجمالى هذه المواد عن ١%	من ١٠/٨	٢٠-٢٣	٢٢-٢٦ م	٢٦٥/٢٥٠
إستيارين النخيل	لا تزيد عن ٢% كحامض بالمتيك	لا تزيد اجمالى هذه المواد عن ٠,٥ %	٤٠-٤٦	٤٧-٥٠	٤٨-٥٢	٢٠٦/١٩٣
الشحم الحيوانى رتبة ٥	لا تزيد عن ٤% كحامض اولييك	لا تزيد إجمالى هذه المواد عن ١%	٣٤-٦٠	٤٠-٤٦ م	٤٠-٤٨	٢٠٢/١٩٣
رتبة ٧	لا يزيد عن ٦% كحامض الأولييك	لا يزيد إجمالى هذه المواد عن ١%	٣٤-٦٠	٤٠-٤٦ م	٤٠-٤٨	٢٠٢/١٩٣

مواصفات بذرة القطن وفول الصويا

المواصفة / اسم الخامة	نسبة الزيت فى البذور	نسبة الرطوبة	نسبة الشوائب
بذرة القطن	١٨-٢٤% حسب الصنف	٨/١٠%	لا تزيد عن ٢%
بذرة فول الصويا	١٨-٢٠%	٨/١٠%	لا تزيد عن ٤%

مواصفات إستلام الاحماض

المواصفة / اسم الحامض	التركيز	الرطوبة	ملاحظات
حامض الكبريتيك المركز	٩٦-٩٨%	لا تزيد عن ١%	حامض الكبريتيك المدخن اكثر من ٩٨%
حامض الفسفوريك	٨٥%		معبأ فى عبوات بلاستيك
حامض السلفونيك	لا تقل المادة الفعالة عن ٩٦%		معبأ فى جراكن بلاستك ونسب يد ٢ كب أ، لا تزيد عن ١,٥%
حامض الستريك	٩٩,٧ %	لا تزيد عن ٠,٢٤ %	معبأ فى شكاير غير منفذة للرطوبة
حامض الخليك الثلجى	لا يقل عن ٩٩,٥%		معبأ فى زجاجات

مواصفات إستلام الصودا الكاوية

المواصفة / إسم الخامة	نسبة ايدروكسيد الصوديوم	نسبة كربونات الصوديوم	ملاحظات
صودا كاوية صلبة	٩٨,٥%	لا تزيد عن ٠,٨% بالوزن	قشور معبأة فى شكاير
صودا كاوية سائلة	من ٤٨-٥٠%	لا تزيد عن ٤, %	معبأ داخل تنكات

مواصفات إستلام كلوريد الصوديوم

(ملح الطعام) ومواصفة إستلام كبريتات الصوديوم

المواصفة / اسم الخامة	التركيز	نسبة الرطوبة	نسبة الشوائب	ملاحظات
كلوريد صوديوم عادى	لا يقل عن ٩٧ %	لا يزيد عن ٣%	لا يزيد عن ٠,٥%	معبأ فى اجولة
ملح طعام للصناعات غير الغذائية	لا يقل عن ٩٥%	لا يزيدعن ٥%	لا تزيد عن ٠,٥ %	معبأ فى أجولة
كبريتات الصوديوم اللامائية	لا يقل عن ٩٩%	لا يزيد عن ٠,٠٥%	لا يزيد عن ٠,٢%	كلوريد الصوديوم لا يزيد عن ٠,٥ %

خامات متنوعة

شروط الاستلام	اسم الخامة
١-يتم تحليل الشبة بحيث تكون النسبة(١٥-١٧ %) كأكسيد الومنيوم ٢- يتم إجراء تقدير كفاءة المادة من حيث قدرتها على إزالة الشوائب وتنقية الوسط المضافة الية من الشوائب العالقة	سلفات الالمونيوم
١- مطابقة الرسالة الواردة مع تحاليل مكتب التفتيش والمراجعة الذى قام بسحب عينات الرسالة من مكان الشحن ومكان الوصول . ٢- كذلك يتم إجراء اختبارات تأكيدية للحكم على كفاءة تراب التبيض من حيث القدرة على التبيض وإختزال المواد المسببة لارتفاع رقم البيروكسيد فى الزيوت والدهون	تراب التبيض
١- يتم مقارنة الرسائل والشحنات الواردة بالعينات القياسية الموردة من قبل والتى تم على اساسها الاختيار والتى يتم تجديدها من الرسائل المطابقة للعينات القياسية أولا باول . ٢- اجراء اختبارات تأكيدية للوقوف على ثبات الرائحة ومعرفة الاتجاة الخاص بالرائحة	مكسبات الطعم والرائحة
إجراء إختبارات تأكيدية لمعرفة قدرة الفحم على التبيض وإختزال الرائحة والمواد الملونة ومعرفة الحموضة ورقم الـــ PH	الفحم المنشط
يتم الفحص الظاهرى وقياس البومية لمطابقة التركيز بكارت الشحن بحيث لا يقل عن ٤٢ بومية أوحسب التعاقد	سليكات الصوديوم

ملاحظة:

بالنسبة لمكسبات الطعم والرائحةيتم تقدير نسبة المواد الغير قابلة للتصبن فى الروائح التى تكون فى نفس الاتجاه وقوة الثبات والسعر المشترك واختيـــار الرائحة المحتوية على مواد غير قابلة للتصبن بنســبة منخفضـــة حيـث أن انخفاض نسبة المواد الغير قابلة للتصبن يزيد من فـــترة تخزيــن المنتــج واحتفاظه بلونة ورائحتة دون تغير.





الباب السادس

المحاليل العيارية والكواشف

الباب السادس

المحاليل العيارية والكواشف

التقديرات العملية في الكيمياء التحليلية

تعتمد طرق التحليل الكمي بالحجم على كثير من التفاعلات الكيميائية المختلفة ولكنها تشترك جميعاً في بعض النقط الرئيسية التي تتعلق بطريقة العمل المتبعة لتقدير مكونات عينة ما . ويلزم في التقدير الكمي بالطرق الحجمية بوجه عام ملاحظة الأتي :-

أ) تحضير محلول أو أكثر تركيزه معروف على درجة كبيرة من الدقة وتعرف هذه المحاليل بالمحاليل القياسية ولا شك أن المحاليل القياسية التي تستعمل في تفاعلات الحموضة والقلوية تختلف عادة عن المحاليل القياسية المستعملة في تفاعلات التأكسد والاختزال أو الترسيب وتعرف المادة التي تستعمل في تحضير المحلول القياسي بالمادة القياسية .

ب) تستعمل أدوات خاصة تشير إلى الحجوم المستعملة والمتفاعلة ومن أهم هذه الأدوات السحاحة Burette والماصة Pipette والدورق المعياري Volumetric Flask .

ج) يجب أن تستعمل مواد لها القدرة على تحديد النقطة التي يتم عندها التفاعل وتعرف هذه المواد بالدلائل Indicators .

(١) تحضير المحاليل القياسية

تحضر هذه المحاليل بإحدى طريقتين الأولى هي الطريقة المباشرة Direct method تتلخص في إذابة الوزن المكافئ من المادة القياسية أو وزن معلوم منها في الماء ثم يخفف المحلول بالماء حتى يصير الحجم الكلي للمحلول معروفاً بدقة . وبذلك يمكن معرفة حجم المحلول والكمية الذائبة فيه من المادة القياسية وبالتالي يمكن التعبير عن التركيز بإحدى الطرق مثل النسبة المئوية والتركيز المولر والتركيز العياري .

أ) **فالنسبة المئوية** : تعتبر من أبسط الوسائل لتوضيح تركيز مادة ما وذلك بالتعبير عن كمية المادة المذابة بالجرام في ١٠٠جم من المحلول فيحضر محلول كلوريد الصوديوم الذي يبلغ تركيزه ٥% بإذابة ٥ جم من ملح الطعام النقي في ٩٥ جم من الماء المقطر وبذلك يصبح وزن المحلول ١٠٠ جم أي أن التركيز (٥ جم مذاب /١٠٠ جم محلول).

وبنفس الطريقة يحتوى المحلول المائي لحمض الكبريتيك الذي يكون تركيزه(٢٨%) بالوزن على ٧٢% بالوزن من الماء . أو بعبارة أخرى يحتوي ١٠٠ جرام من المحلول المذكور على ٢٨ جرام من حامض الكبريتيك و ٧٢ جرام من الماء ويمكن الاستفادة من النسبة المئوية الوزنية للحصول على تركيز المذاب بالجرام في ١٠٠جم أو ١٠٠٠ جم من المذيب. وبذلك يحتوي محلول حمض الكبريتيك الذي سبق ذكره على كمية قدرها ٣٨٨,٩ جم من حامض الكبريتيك في كل ١٠٠٠جرام من الماء كما يتضح من العملية الحسابية التالية : ١٠٠٠ × (٢٨÷٧٢) = ٣٨٨,٩ جم يد٢ كب أ٤ ومن السهل تحويل التركيز من النسبة المئوية الوزنية إلى التركيز بالجرام في وحدة الحجوم من المحلول (المليمتر أو اللتر) . ويلزم لإجراء هذه العملية معرفة الكثافة التي يعبر عنها بالجرام في المليلتر أو(جم/سم^3) ويعطي خارج قسمة وزن المحلول (بالجرام) على كثافة المحلول (بالجرام في المليلتر) حجم المحلول بالمليلتر . وبذلك يمكن التعبير عن تركيز محلول حمض الكبريتيك ٢٨% بما يقابله من تركيز بالجرام في اللتر إذا علمنا بأن كثافة المحلول١,٢٠٢جم/سم^3 بالتالي وزن اللتر من محلول يد٢ كب أ٤ = ١٠٠٠ × ١,٢٠٢ = ١٢٠٢جم

وزن حمض الكبريتيك النقي = ١٢٠٢ × ٠,٢٨ = ٣٣٦,٥٦ جم

أي أن المحلول ٢٨% يد ٢ كب أ ٤ ما هو الا محلول تركيزه ٣٣٦,٦ جم/للتر

(ب) يعبر أحيانا عن تركيز المواد خصوصا عندما يكون المذاب مادة سائلة بطريقة أخرى تعرف بالنسبة المئوية الحجمية (حجمية – حجمية) التي تشير إلى المذاب بوحدات الحجم والى المحلول بنفس الوحدات الحجمية وتستعمل هذه الطريقة أيضا عندما يكون المادة المذابة غازية ويمكن تحويل النسبة المئوية الوزنية (وزنية – وزنية) إلى النسبة المئوية (حجمية – حجمية) أو العكس بعمليات حسابية بسيطة نستعمل فيها كثافة المحلول وكثافة كل من المذيب والمذاب تبعا للمطلوب وقد يعبر عن تركيز المحاليل بالنسبة المئوية الوزنية – الحجمية التي تدل على كمية المذاب بوحدات الوزن وكمية المحلول بوحدات الحجم (١٠٠ ملليمتر أو ١٠٠ لتر إلخ) وهناك النسبة المئوية الحجمية الوزنية التي تشير إلى كمية المذاب بوحدات الحجم وكمية المحلول بوحدات الوزن (١٠٠ جم أو ١٠٠ كيلو جرام) وفيما يلي المعادلات والطرق الحسابية التي يمكن استعمالها للتعبير عن التركيز المئوي بالطرق المذكورة علما بأن وزن المذاب أو المذيب أو المحلول بالجرام وحجم المذاب أو المذيب أو المحلول بالملليمتر والكثافة بالجرام في الملليمتر :

أضيف ٥ جم من سائل عضوي (كثافته ١,٥ جم / ملليمتر) إلى ٤٥ جم من الماء . كثافة المحلول الناتج (١,١ جم / ملليمتر) .

احسب التركيز بالنسبة المئوية الوزنية – الوزنية ، الوزنية – الحجمية ، الحجمية – الوزنية ، الحجمية – الحجمية

وزن المحلول ٥ + ٤٥ = ٥٠ جم

النسبة المئوية الوزنية = ٥ ÷ (٥٠ ÷ ١٠٠) = ١٠ %

ولحساب النسبة المئوية الوزنية الحجمية يلزم معرفة حجم المحلول ثم ينسب هذا الحجم إلى ١٠٠ وحدة حجمية .

حجم المحلول = ١٠٠ ÷ ١,١ = ٩٠,٩ ملليمتر

النسبة المئوية الوزنية – الحجمية = ١٠ ÷ (٩٠,٩ ÷ ١٠٠) =١١%

أما النسبة المئوية الحجمية – الوزنية فنحتاج إلى معرفة حجم المذاب في ١٠٠ وحدة وزنية من المحلول

حجم المذاب = ١٠ ÷ ١,٥ = ٦,٦٦ ملليمتر

النسبة المئوية الحجمية الوزنية = ٦,٦٦ %

أما النسبة المئوية الحجمية – الحجمية فتساوي حجم المذاب على حجم المحلول منسوبا إلى ١٠٠ وحدة حجمية .

النسبة المئوية الحجمية – الحجمية = ٦,٦٦ ÷ (٩٠,٩ ÷ ١٠٠) = ٧,٣%

ب- التركيز المولار : وتستعمل هذه الطريقة بكثرة في الأوساط العلمية الكيميائية للتعبير عن درجة تركيز المحاليل ونظرا لأهمية هذه الطريقة فإنه يجب أن نشير إلى النقط الرئيسية التي تستند إليها وهي أن كمية المادة المذابة تحسب بالمول أما حجم المحلول فيكون لتر واحد وبذلك يتضح أن حساب التركيز بالمول يتلخص في معرفة كم مول من المادة الذائبة يوجد في لتر واحد من المحلول وتفسر الأمثلة التالية المعلومات السابقة .

المحلول الذي يكون تركيزه ١ مولار في مادة ما عبارة عن محلول يحتوي اللتر منه على كمية من المذاب قدرها ١ مول أي ١ جم – جزئي ويلاحظ أن إذابة ١ مول من مادة في لتر من المذيب لا يعطي محلول تركيزه ١ مولر وذلك لأن حجم المحلول الناتج لا يساوي لترا واحدا . وأيضا يكون المحلول الذي يبلغ تركيزه ٠,٢٥ مولر في حمض الكبريتيك عبارة عن محلول يحتوي اللتر منه على ٠,٢٥ مول من حمض الكبريتيك النقي .

(يد$_٢$كب أ$_٤$) ١ مولر يحتوي على (١ مول / لتر) أي ٩٨,٠٨ جم / لتر من المحلول .

(ص أ يد) ٠,٥ مولار (٠,٥مر) يحتوي على (٠,٥ مول / لتر) أي ٢٠ جم / لتر من المحلول .

ولحساب تركيز مادة ما في محلول يجب معرفة كمية المادة المذابة بالمول ثم تنسب هذه الكمية إلى الحجم الذي توجد فيه هذه الكمية مع مراعاة التعبير عن الحجم باللتر .

التركيز المولر = الكمية بالمول ÷ حجم المحلول باللتر .

التركيز المولر = الكمية بالمليمول ÷ حجم المحلول بالمليمتر .

فإذا كان هناك محلول حجمه ١٠٠ ملليمتر يحتوي على كمية من أيدروكسيد الصوديوم وزنها ١ جم . ما هو التركيز المولر .

يتضح من التعريف المميز للتركيز المولر أنه يجب أن تحسب كمية المذاب بالمول وتنسب إلى حجم المحلول باللتر .

كمية ص أ يد بالمول = ١ ÷ ٤٠ = ٠.٢٥ ومول .

تركيز المحلول بالمولر $= \frac{٠,٠٢٥ \times ١٠٠٠}{١٠٠}$ = ٠,٢٥ مولر .

ج- **التركيز العياري** : تعتمد جميع العمليات الحسابية الخاصة بالتفاعلات الكيميائية في الكيمياء التحليلية الكمية وزنية كانت أو حجمية – على التركيز العياري . والحقيقة أنه لا يمكن القيام بأي عملية تحليلية دون معرفة وثيقة بالتركيز العياري وعلاقته بالتركيز المولر .

و يلاحظ أن التركيز العياري مشابه للتركيز المولر في اتخاذ اللتر كوحدة حجمية للمحلول أما الوزن فيعبر عنه بالمكافئ (أي حجم – مكافئ في حالة التركيز العياري وبالمول (أي حجم / جزئي) في حالة التركيز المولر . ويتبع ذلك أن المحلول العياري (أي ١ ع) هو المحلول الذي يحتوي اللتر منه على مكافئ واحد (أي ١ مم – مكافئ) من المادة المذابة أي أن المليمتر من المحلول العياري (١ ع) يحتوي على كمية من المادة المذابة قدرها مليمكافئ واحد ونوضح ذلك بالمثال التالي .

محلول حجمه ١٠٠ ملليمتر ويحتوي على ١,١١ جم كلوريد كالسيوم ماهو التركيز المولر العياري .

علما بأن الوزن المكافئ للمادة المذكورة يساوي نصف وزنها الجزيئي حيث أن الوزن الجزيئي = ١١١ جم فيكون الوزن المكافئ = ٥٥,٥ جم

كمية المذاب بالمول = ١,١١ ÷ ١١١ = ٠,٠١ مول

كمية المذاب بالمكافئ = ١,١١ ÷ ٥٥,٥ = ٠,٠٢ مكافئ

التركيز بالمولر = (٠,٠١ × ١٠٠٠) / ١٠٠ = ٠,١ مولر

التركيز العياري = (٠,٠٢ × ١٠٠٠) / ١٠٠ = ٠,٢ عياري

ما سبق يعتبر الطريقة المباشرة لتحضير المحاليل القياسية وكما ذكرنا يعبر عنها بالنسبة المئوية أو التركيز المولر أو التركيز العياري.

أما الطريقة الثانية فتعتمد على تحضير محلول تركيزه معلوم بطريقه تقريبية ثم يعادل هذا المحلول مع محلول قياسي تركيزه معروف بدقة وبعد اجراء التعادل والعمليات الحسابية المناسبة يمكن الحصول على تركيز المحلول بالضبط . ويلاحظ أن كل من الطريقتين يستلزم استعمال مادة قياسية نقية تعرف بالمادة القياسية الأولية وجدير بالذكر أن الطريقة المباشرة لتحضير المحاليل القياسية ليست ممكنة في جميع الأحوال لأن بعض المواد لا يمكن الحصول عليها في حالة نقية مثل أيدروكسيدات القلويات والأحماض غير العضوية وفي هذه الحالات تستعمل الطريقة الغير مباشرة .

أما المواد التي تستعمل مباشرة لتحضير المحاليل القياسية فكثيرة ومن أمثلتها بوتاسيوم هيدروجين فيثالات وكربونات الصوديوم وكلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم .

الشروط التي يجب توافرها في المادة القياسية الأولية :

أ)يجب أن تكون المادة القياسية نقية وجافة كما يمكن الحصول عليها بسهولة وفي حالة نقية ويفضل تجفيفها في درجة ١٠٠ــ ١٠٥ م دون أن يطرأ على تركيبها الكيميائي أي تغير ويلاحظ أن المواد التي تحتوي على ماء تبلور لا تفقد ما تحتويه من الماء عند تسخينها لتلك الدرجة من الحرارة .

ب)يجب أن تكون الاختبارات الوصفية للكشف عن الشوائب التي قد تلوث المادة القياسية معروفة وسهلة وعلى درجة كبيرة من الحساسية .

ج) يجب ألا تتأثر المادة القياسية الأولية عند تعرضها للجو أثناء عمليات الوزن ويفضل المواد التي لا تتأثر عند تعرضها للجو لمدة طويلة من الزمن أي أنها غير هيجروسكوبية ولا تتأكسد بالهواء الجوي ولا يتغير تركيبها نتيجة تفاعلها مع ثاني أكسيد الكربون .

د) يفضل أن يكون الوزن المكافئ للمادة القياسية الأولية كبيرا حتى يكون الخطأ الناتج عند وزن العينات ضئيلا .

هـ) يجب أن تتفاعل هذه المواد تفاعلا كاملا ويجب أن يحدث ذلك بسرعة وطبقا لمعادلة كيميائية معروفة أي يحدث التفاعل بطريقة كمية معروفة وسريعة ومن أمثلة المواد القياسية الأولية الشائعة الاستعمال كربونات الصوديوم وحمض السلفاميك (ن يد٢ ــ كب أ٣يد) وفيثالات البوتاسيوم الهيدروجينية في الحموضة والقلوية وبيكربونات الصوديوم وبرومات البوتاسيوم واليود كعوامل مؤكسدة واكسالات الصوديوم كعامل مختزل ونترات الفضة في الترسيب .. إلخ

١ – تحضير محلول عياري من حامض الكبريتيك

الوزن المكافئ لحامض الكبريتيك = ٤٩ معنى ذلك أن اللتر من المحلول العياري يحتوي على ٤٩ جرام من حامض الكبريتيك المركز ولما كان الحامض في حالة سائلة لذلك يتعين أخذ ما يكافئ ٤٩ جرام بواسطة الحجم حتى يمكن تحضير المحلول بسهولة ودون التعرض لعملية الوزن وامتصاص الرطوبة ولذلك يجب أن يكون معلوم لدينا كثافة الحامض وعلى فرض أن كثافة الحامض ١,٨ جم / سم٣ فيكون حجم ٤٩ جرام من الحامض = $\frac{٤٩}{١,٨}$ = ٢٧,٢ سم٣ ولكن هذا الحجم ليس حامض خالص . لذلك تزيد هذا الحجم إلى ٣٠ سم لتعويض امتصاص الرطوبة وأي شوائب أخرى إلى هنا نكون قد

حددنا الحجم الذي يمكن اذابته وتكملته إلى لتر بالماء المقطر لعمل محلـــول عياري تقريبا

خطوات التحضير :

١-نأخذ باستخدام مخبار ٣٠ سم ^{٣} من الحامض المركز الذي كثافته ١,٨ ثـم توضع في كأس سعة ٢٥٠ سم يحتوي على ١٥٠ سم ماء مقطر ثم يـــترك المحلول ليبرد ثم ينقل إلى دورق معياري سعة ١٠٠٠ سم ^{٣} ويغسل الكـــأس عدة مرات بالماء المقطر وينقل ناتج الغسيل إلى الدورق المعياري ثم يكمـــل بعد ذلك الدورق بالماء المقطر حتى العلامة ويرج جيدا لتجـــانس المحلـــول وبذلك يكون المحلول قد تم تحضيره لنأتي الى طريقة ضبطه .

٢- تؤخذ كمية كربونات الصوديوم النقية في زجاجة وزن (تعادل الكمية ٥ جم) ثم توضع في فرن كهربائي مضبوط على درجة ٣٠٠ و لمدة ســاعة ثم تخرج من الفرن وتغطى بغطائها وتوضع في مجفف لتبرد ثم يوزن دورق مخروطي سعة ٢٥٠ سم ويوزن به ٠,٥٣ جرام من كربونـــات الصوديـــوم النقية والمجففة وتذاب هذه الوزنة في ١٠٠ سم ماء مقطر مغلي ومبرد ثـــم تضاف ٢ ـــ ٣ نقطة دليل ميثيل أورانج وبعد تمام الذوبان تعاير محتويـــات الدورق المخروطي بالحامض المحضر والذي يتم استخدامه بواسطة سـحاحة حيث يتم التنقيط من السحاحة حتى يتحول اللون من الأصفر إلـــى البصلـــي المائل للاحمرار عند ذلك توقف المعايرة وتدون القراءة وتكرر هذه العمليـــة في دورق مخروطي آخر ثم دورق ثالث وتدون القراءة في جميع الحالات .

كيفية حساب العيارية = $\frac{و \times ١٠٠٠}{٥٣ \times س}$

حيث أن س = عدد سم الحامض المستخدم في المعايرة حتى الوصول لنقطـة التعادل .

و = وزن كربونات الصوديوم النقية التي تم معايرتها بالحامض .

طريقة أخرى لضبط عيارية الحامض باستخدام البوراكس .

يتم وزن ١٥ جرام من مادة البوراكس في كأس وتذاب في ٥٠ سم ماء مقطر وتقلب بساق زجاجية نظيفة ثم تسخن حتى درجة ٥٥ م ويجب ألا تزيد درجة الحرارة عن ذلك ويرفع الكأس ويغطى ثم يترك ليبرد حتى درجة حرارة الغرفة . ثم يؤخذ البوراكس المتبلور ويغسل بالماء المقطر البارد وقد يغسل بالكحول النقي والايثير ثم يوضع البوراكس بعد الغسيل على ورقة ترشيح لمدة ١٢ــ ١٨ ساعة بعدها يكون البوراكس معد للاستخدام .

الطريقة

نأخذ دورق مخروطي سعة ٢٥٠ سم ويوزن ثم يوضع به٠,٧٥٠٠ جرام من مادة البوراكس وتذاب في ٧٥ سم ماء مقطر مغلي ومبرد ثم يضاف ٢-٣ نقطة من دليل ميثيل رد حيث يتحول اللون إلى أصفر وتعاير بالحامض المحضر والموجود بالسحاحة حتى يتحول اللون إلى أحمر فتدون القراءة وتكرر العملية في دورق ثاني وثالث باستخدام نفس الاسلوب في المعايرة وتدون القراءة .

طريقة الحساب عيارية حامض الكبريتيك باستخدام البوراكس = $\frac{و \times ١٠٠٠}{س \times ١٩٠,٧٢}$

حيث أن و = وزن البوراكس الذي تم معايرته بالدورق المخروطي .

س = عدد سم الحامض المستخدم في المعايرة للوصول لنقطة التعادل .

٢-تحضير محلول $\frac{١}{١٠}$ عيارى من حامض الكبريتيك

يحضر المحلول $\frac{١}{١٠}$ عياري طبقا للنظام السابق لتحضير المحلول العياري لنفس الحامض مع اختلاف حجم الحامض المركز الذي يذاب في لتر ماء فقد علمنا أننا نذيب ٣٠ سم^٣ في لتر للحصول على محلول ١ عياري وللحصول على محلول $\frac{١}{١٠}$ عياري نضرب ٣٠ × ٠,١ = ٣ سم^٣ طبعا موضوع قسمة الوزن المكافئ ٤٩ ÷ الكثافة ١,٨ تم شرحه ولا داعي لشرحه مرة أخرى أي أننا سنأخذ بالمخبار ٣ سم^٣ من الحامض المركز توضع في دورق

معياري سعة لتر يحتوي على ١٠٠ سم ماء ثم يذاب الحامض في الماء ويكمل للعلامة بالماء المقطر ويكون التحضير قد انتهى ويتم بعد ذلك ضبط عيارية المحلول باستخدام كربونات الصوديوم النقية أو البوراكس كما سبق بالضبط مع اختلاف وزنة الكربونات الموزونة بالدورق والتي سيجري معايرتها .

حيث أن الكربونات يكون وزنها في الدورق المخروطي ٠,٠٥٣ - ٠,١٠٦ جرام .

طريقة الحساب هي = $\frac{\text{و} \times ١٠٠٠}{٥٣}$

حيث أن و = وزنة الكربونات (٠,٠٥٣ ــ ٠,١٠٦ جرام)

س = عدد سم الحامض المستخدم في المعايرة للوصول لنقطة التعادل .

وبذلك نكون قد انتهينا من كيفية تحضير محلول ١ عياري ، $\frac{١}{١٠}$ عياري من حامض الكبريتيك ولتحضير محلول نصف عياري أو ٠,٢ عياري أو ٠,٠٥ عياري يتم كما سبق حساب عدد السنتيمترات من الحامض المركز ثم يوضع في دورق معياري لتر وتكمل بالماء المقطر للعلامة حيث يقسم الوزن المكافئ ٤٩ ÷ الكثافة التي قد تزيد قليلا أو تقل عن ١,٨ جم / سم^{٣} فنحصل على الحجم الذي يضرب × العيارية المطلوبة تحضيرها . فينتج عدد السنتيمترات التي تذاب في الماء وتوضع في دورق معياري لتر وتكمل بالماء المقطر حتى العلامة ثم يضبط المحلول باحدى الطريقتين التي سبق شرحها أما كربونات الصوديوم أو البوراكس .

٣- تحضير محلول عياري من حامض الأيدروكلوريك

يحتوي المحلول العياري من حمض الأيدروكلوريك على ٣٦,٥ جرام من كلوريد الأيدروجين في اللتر والمحلول المركز لحامض الأيدروكلوريك يحتوي على ٢٨- ٣٠% من وزنة كلوريد هيدروجين فإذا أمكننا الحساب على متوسط التركيز وهو ٢٩ % مثلاً فيكون الوزن المكافئ للحامض (٣٦,٥) موجود في ١٢٥,٨٦ جم من الحامض الذي تركيزه ٢٩% وبما أن كثافة الحامض هي ١,١٤ جم / سم^{٣} فيكون حجم ١٢٥,٨٦ جم = $\frac{\text{الوزن}}{\text{الكثافة}}$ = $\frac{١٢٥,٨٦}{١,١٤}$ = ١١٠,٤ سم^{٣} ومعنى ذلك أن ٣٦,٥ جم كلوريد هيدروجين توجد في ١١٠,٤ سم ^{٣} من الحامض الذي تركيزه ٢٩% وكثافته ١,١٤ جم / سم ^{٣} فيؤخذ ١١٠,٤ سم^{٣} من هذا الحامض وتوضع في دورق معياري لتر وتكمل بالماء المقطر حتى العلامة وترج جيدا ثم تضبط وملخص ما ذكر أنه لتحضير محلول حامض أيدروكلوريك واحد عياري يتعين معرفة تركيز الحامض وكثافته ووزنه المكافئ ثم يقدر عدد السنتيمترات من هذا الحامض .. كما ذكر بالمثال السابق ويؤخذ هذا الحجم ويوضع في دورق ويكمل للعلامة ويجرى بعد ذلك ضبطه بطريقة كربونات الصوديوم أو البوراكس كما ذكر في طريقة ضبط المحاليل العيارية لحامض الكبريتيك .

تحضير محلول $\frac{١}{١٠}$ عياري من حامض الأيدروكلوريك

ذكرنا في المثال السابق كيف وصلنا للحجم الذي يمكن إضافته من الحامض المركز وهو (١١٠,٤ سم^{٣}) إلى دورق معياري لتر وتكملته للعلامة بالماء المقطر فتنتج محلول قوته واحد عياري تقريبا . هذا الحجم ١١٠,٤ سم^{٣} يضرب × العيارية المطلوب تحضيرها وهي ٠,١ عياري ينتج عدد السم من الحامض المركز الذي يكمل إلى لتر بالماء المقطر فينتج محلول $\frac{١}{١٠}$ عياري وهذا الحجم هو ١١٠,٤ × ٠,١ = ١١,٠٤سم^{٣} لذلك نأخذ ١١سم^{٣} من الحامض المركز وتوضع في دورق معياري سعة لتر وتكمل بالماء المقطر

للعلامة فيكون المحلول $\frac{1}{10}$ عياري تقريبا ثم يضبط بالطريقة التي تم ضبط محلول حامض الكبريتيك $\frac{1}{10}$ عياري سواء باستخدام كربونات الصوديوم أو البوراكس .

ولتحضير محاليل بعيارية مختلفة ٠,٠٥ ، ٠,٠٢ ، ٠,٥ عياري يضرب العيارية المطلوبة في الحجم الذي يمكن الحصول عليه لتحضير محلول واحد عياري . طبقا للتركيز والكثافة كما سبق في المثال الأول ثم يؤخذ الحجم الناتج ويوضع في دورق معياري سعة لتر ويكمل بالماء المقطر حتى العلامة ثم يضبط كما سبق .

أما إذا طلب تحضير محلول حامض أيدروكلوريك ٠,٠١ كما هو مستخدم في تقدير النسبة المئوية للصابون كأولويات صوديوم في الزيوت المكررة فيمكن تحضير هذا المحلول من محلول حامض أيدروكلوريك ٠,١ عياري حديث التحضير وذلك حسب المعادلة الآتية :

$$ح \times ع = ح^- \times ع^-$$

حيث أن ح = حجم محلول الحامض المركز

ع = عيارية المحلول المركز

ح⁻ = حجم محلول الحامض المخفف المراد تحضيره .

ع⁻ = عيارية الحامض المخفف المراد تحضيره .

مثال ذلك محلول حامض يد كل ٠,١ عياري يراد تحضير محلول مخفف منه قيمة ٠,٠١ عياري وحجمه ٠,٥ لتر حجم المحلول المركز × عياريته أو قوته = حجم المحلول المخفف × قوته .

$$ح \times ع = ح^- \times ع^-$$

$$س \times ٠,١ = ٥٠٠ \times ٠,٠١$$

إذن حجم المحلول المركز (س) = $\frac{٠,٠١ \times ٥٠٠}{٠,١}$ = ٥٠ سم

وعلى ذلك يؤخذ بواسطة السحاحة أو الماصة ٥٠ سم بالضبط من محلول حامض يد كل ٠,١ عياري وتوضع في دورق معياري سعة ٥٠٠ سم وتكمل بالماء المقطر حتى العلامة وترج ويصبح المحلول جاهز للعمل وعياريته ٠,٠١ .

ملحوظة :

تم استخدام طريقة ضبط محلول حامض الكبريتيك والأيدروكلوريك باستخدام كربونات الصوديوم والبوراكس إلا أنه من المفضل استخدام البوراكس في الضبط للأسباب الآتية :

١–أن الوزن المكافئ للبوراكس يمتاز بأنه كبير (١٩٠,٧٢) بينما كربونات الصوديوم (٥٢,٩٨) وبالتالي يكون الخطأ الناتج عند وزن العينات ضئيلا عند استخدام البوراكس .

٢–أن نقطة التعادل عند استخدام البوراكس تظهر بوضوح عند استخدام دليل ميثيل رد بعكس كربونات الصوديوم عند استخدام دليل ميثيل أورانج .

٥– تحضير محلول $\frac{1}{10}$ عيارى من ايدروكسيد الصوديوم

الوزن المكافىء لايدروكسيد الصوديوم هو ٤٠

لذلك فالمحلول المعيارى لايدروكسيد الصوديوم يحتوى اللتر منه على ٤٠ جم بالوزن من ص أ يد ولما كانت الصودا الكاويه لها خاصية امتصاص الرطوبه وتحول جزء منها الى كربونات صوديوم فى الجو العادى لذلك يكون من الافضل اخذ وزنه اكبر قليلا من ٤٠ وتذاب فى لتر للحصول على محلول قوته ١ عيارى تقريبا ثم يجرى ضبطه بمادة قياسية بعد ذلك الا انه كما ذكرنا ان ايدروكسيد الصوديوم يتحول جزء منها الى كربونات صوديوم فى الجو العادى . حيث يلاحظ فى كثير من الاحيان وجود قشرة بيضاء على سطح ايدروكسيد الصوديوم هذه القشرة هى مادة كربونات الصوديوم وحتى لا تؤثر هذه المادة فى كفاءة المحاليل المضبوطة امكن الاستفادة بخاصة عدم

ذوبان كربونات الصوديوم فى المحاليل المركزة من ايدروكسيد الصوديوم فى تحضير محاليل(ص أ يد) الخاليه من الكربونات وللحصول على ص أ يـــد خالية من الكربونات .

يتم التالى:-

يذاب ٥٠ جم من ص أ يد فى ٥٠ سم ماء مقطر ثم يترك المحلـــول حتـــى ترسب (ص٢ ك أ ٣) كليه ثم يرشح المحلول خلال قمع يحتوى علـــى صوف زجاجى منقى ويجب اجراء ذلك بعيدا عن الهواء حتـــى لا يتلـــوث المحلول بثانى اكسيد الكربون الجوى ثم يحفظ المحلول المركز فـــى اوانـــى زجاجيه للاستخدام .

١-بعد ان نحصل على محلول ص أ يد المركز بالطريقة السابقه نـــأخذ ٤,٣ سم ٣ وتوضع فى دورق معيارى سعة ١٠٠٠ سم٣ وتكمل بالماء المقطر الذى سبق غليه وتبريدة حتى العلامه بعد ذلك يتم ضبط المحلـــول لتعيـــن قوتـــه بالضبط .

٢- يتم ضبط عيارية محلول ص أ يد المحضر باســـتخدام مـــادة فيثـــالات البوتاسيوم الهيدروجينيه (حيث الون المكافىء المرتفع ٢٠٤,٢٢) .

يتم تجهيز هذه المادة عن طريـــق تجفيـــف ٣ جـم فيثـــالات البوتاســـيوم الهيدروجينية بوضع الوزنه فى زجاجة وزن ثم وضعها فى فرن كـــهربائى على درجة حرارة ١٢٠ م لمدة ساعتين ثم تخرج من الفـــرن وتـــبرد فـــى مجفف .

٣-نحضر ٣ دوارق مخروطيه نظيفه ونزن فى كل دورق على حدة وزنـــه تتراوح بين (٠,٦ ــ ٠,٨) جم من مادة فيثالات البوتاســيوم الهيدروجينيـــة وتذاب الوزنه الاولى فى ٧٥ سم ماء مقطر مغلى وتبرد ثم يضـــاف ٢ــ ٣ نقطة من دليل الفينول فيثالين ثم تعاير بمحلول ص أ يد الموجود بالســـحاحة حتى ظهور لون وردى دليل على الوصول الى نقطة التعادل ويلاحظ هنا ان

التغير فى اللون حاد ويبقى لمدة لا تقل عن ٥ دقائق ثم تدون قراءة السحاحة ويعاير الدورق الثانى والثالث بنفس الطريقة ثم تحسب العيارية ويجب الا يزيد الفرق بين اقرب عياريتين عن ٠,٠٠٠١٥ ثم يحسب المتوسط .

طريقة الحساب للحصول على عيارية محلول ص أيد = $\frac{و \times ١٠٠٠}{ح \times ٢٠٤,٢٢}$

حيث ان و = وزن فيثالات البوتاسيوم الهيدروجينيه

ح = عدد سم محلول ص ا يد المستخدم فى المعايرة

ولتحضير محلول ٠,٠١ أو ٠,٠٢ عيارى يحضر من هذا المحلول بأخذ سنتيمترات معينه تكمل الى لتر من الماء المقطر المغلى والمبرد حسب المعادلة الاتيه .

حجم المحلول المركز × قوته = حجم المحلول المخفف × قوته

فمثلا نريد تحضير محلول ٠,٠١ عيارى بحجم ٥٠٠ سم^{٣} من محلول قوته ٠,١ عيارى

يمكن حساب عدد السنتيمترات من المحلول الذى قوته ٠,١ عيارى والتى تكمل الى ٥٠٠ سم^{٣} للحصول على محلول قوته ٠,٠١ عيارى .كما يلى :-

س × ٠,١ = ٥٠٠ × ٠,٠١

فيكون قيمة (س) وهى عدد السنتيمترات = $\frac{٠,٠١ \times ٥٠٠}{٠,١}$ = ٥٠ سم

فيؤخذ ٥٠ سم بالسحاحة فى دورق معيارى سعة نصف لتر وتكمل بالماء المقطر حتى العلامه .

٦-تحضير محلول ص أ يد قوته ٠,١٢٥ عيارى

لتحضير هذا المحلول نأخذ ٥,٥ سم من محلول ص أ يد المركز وتكمل الى لتر بالماء المقطر المغلى والمبرد وترج محتويات الدورق جيدا ثم يضبط المحلول باستخدام فيثالات البوتاسيوم الهيدروجينيه كما سبق شرحه فى محلول ص أيد ٠,١ عيارى .

٧-تحضير محلول $\frac{1}{10}$ عيارى من ثيوكبريتات الصوديوم

الوزن المكافىء لثيوكبريتات الصوديوم يساوى وزنها الجزيئى وهذا يساوى ١٥٨,١١ عندما تكون على صورة غير بلوريه وغير محتويه على جزيئات ماء اما اذا كانت فى صوره بلوريه ومحتوية على بلورات ماء فإنها فى هذه الحالة تحتوى على ٥ جزيئات ماء ويكون رمزها ص٢كب٢ أ٣-٥يد٢أ ووزنها الجزيئى =٢٤٨,١٩ وفى الحالتين يظهر الوزن الجزيئى على عبوات هذه المادة موضحا احتواء المادة على جزيئات ماء اوعدم احتوائها وعلى ذلك نأخذ ١٥,٨ جم وتذاب فى لتر ماء مقطر اذا كانت عبارة عن بودرة غير متبلورة أو٢٤,٨ جم تذاب فى لتر ماء مقطر اذا كانت فى صورة متبلورة ومحتويه على ٥ جزيئات ماء بعد ذلك يتم ضبط المحلول لتقدير القوة بالضبط .

١- يتم ضبط المحلول بواسطة مادة بيكرومات البوتاسيوم بو٢ كر٢ أ٧ وذلك عن طريق وضع ٢,٥ جم من بيكرومات البوتاسيوم فى فرن كهربائى على درجة ١٥٠ م لمدة ساعة ثم نزن ٢ جم بالضبط من المادة الجفغه بعد تبريدها فى مجفف ثم تنقل الى دورق معيارى سعة ٥٠٠ سم وتكمل بالماء المقطر بعد اذابتها تماما حتى العلامه .

٢-احضر دورق مخروطى بغطاء سعة ٥٠٠ سم ضع به ١١٠ سم ماء مقطر مغلى ومبرد + ١٠ سم يوديد بوتاسيوم ١٠ % +٥٠ سم من محلول بيكرومات البوتاسيوم المحضر سابقا + ٧ سم حامض ايدروكلوريك مركز ثم غطى الدورق بغطائة ورج ثم اتركه لمدة ٣ دقائق ثم برد الدورق تحت مياة الصنبور ثم اغسل الغطاء داخل الدورق وعاير بواسطة (ص٢كب٢ أ ٣) الذى تم تحضيرة مستخدما من ٢-٣ سم محلول نشا ١% حيث يتغير اللون من الازرق الداكن الى الاخضر الفاتح أو الشاحب بنقطه واحدة .

طريقة الحساب = $\frac{٤,٠٧٨٧}{ح}$

حيث ان ح = عدد سم من محلول ثيوكبريتات الصوديوم المستخدم فى المعايرة حتى نقطة النهاية اونقطة التعادل .

ملاحظات :-

١-المحاليل المائية لثيوكبريتات الصوديوم لا تكون ثابتة وقد يطرأ عليها تغيير فى التركيز العيارى بالزيادة او النقصان عندما تترك محاليلها المائيه فترة من الزمن ويعتبر التأكسد بالاكسجين الجوى سببا لانخفاض التركيز العيارى للمحلول أما الزيادة التى تطرأ على عياريه محلول ثيوكبريتات الصوديوم فتعزى الى الحموضه فى المحلول التى تنتج من حمض الكربونيك (ك أ $_٢$ من الجو)

٢-يستعمل ماء مقطر سبق غليانه عند تحضير محاليل الثيوكبريتات كما يضاف ١ سم كلوروفورم لكل لتر من المحلول للاقلال من تأثير البكتريا على المحلول فضلا عن تقدير عيارية المحلول اكثر من مرة للتأكد من ثبات عيارية المحلول .

كيفية تحضير محلول ص$_٢$ كب$_٢$ أ$_٣$ (٠,٠٠٢ عيارى)

بعد تحضير المحلول $\frac{١}{١٠}$ عيارى من ثيوكبريتات الصوديوم يمكن تحضير عدة تركيزات كثيرة من هذا المحلول والاكثر شيوعا تحضير محلول ص$_٢$ كب$_٢$ أ$_٣$ ٠,٠٠٢ عيارى والمستخدم فى تقدير رقم البيروكسيد الذى يجرى على الزيوت والدهون ويمكن الحصول على عدد سم اللازمه للتخفيف حتى نحصل على محلول ٠,٠٠٢ عيارى حسب القانون التالى :-

حجم المحلول المركز × قوته = حجم المحلول المخفف × قوته

أى ح × ع = ح$^-$ × ع$^-$

وعلى افتراض ان المحلول المركز ٠,١ عيارى والمحلول المطلوب تحضيرة من هذا المحلول قوته ٠,٠٠٢ والحجم المطلوب تحضيرة من هذا

المحلول المخفف هو ٥٠٠ سم يكون عدد السنتيمترات المطلوبه من المحلول المركز هى = $\frac{٥٠٠ \times ٠,٠٠٢}{٠,١}$ = ١٠ سم
لذلك نأخذ من المحلول الذى قوته ٠,١ عيارى ١٠ سم وتوضع فى دورق معيارى سعة ٥٠٠ سم وتكمل بالماء المقطر حتى العلامه وترج محتويات الدورق جيدا . وبذلك يكون المحلول المحضر من ص٢ كب٢ أ٣ قوته ٠,٠٠٢ عيارى فيحفظ فى زجاجة غامقة ويستخدم فى العمل

٩- تحضير محلول حامض بيرايوديك

١-نزن ٢,٨ جم من حامض البيرايوديك وتذاب فى ٥٠ سم ماء مقطر ثم تنقل المادة المذابة الى دورق معيارى لتر ثم تكمل الى العلامه بحامض الخليك الثلجى وتخلط جيدا ثم تحفظ فى زجاجة بنية اللون ثم يضبط التركيز.

٢-يضبط تركيز المحلول السابق بحيث يأخذ البلانك ٤٧ ــ٤٩ سم من محلول ص٢ كب٢أ٣ $\frac{١}{١٠}$ عيارى .

وطريقة الضبط تتحصر فى أخذ ٥٠ سم من المحلول المحضر (H_5IO_6) بواسطة ماصة توضع فى دورق مخروطى سعة ٥٠٠ سم ثم يضاف اليه ١٠ سم من محلول يوديد البوتاسيوم ١٠ % ويغلق الدورق بغطائة ويرج لمدة ٣٠ثانيه ثم يضاف ١٠٠ سم ماء مقطر يستخدم جزء منه لغسيل الغطاء وجدران الدرق ثم تعاير بواسطة محلول ص٢ كب٢ أ٣ $\frac{١}{١٠}$ عيارى حتى قرب اختفاء اللون البنى وظهور اللون الاصفر فيضاف ٢ سم من محلول النشا ١% حيث يتحول اللون الى ازرق فيستمر فى المعايرة حتى اختفاء اللون الازرق وتؤخذ قراءة السحاحه بحيث الا تقل كميه المحلول المستخدم من ص٢ كب٢ أ٣ عن ٤٧ سم ولا تزيد عن ٤٩ سم فإذا زادت عن ٤٩ سم يضاف حامض خليك للمحلول المحضر حتى يقل التركيز واذا قلت كمية

المحلول المستخدم من ص٢ كب٢ أ٣ ١/١٠ عيارى عن ٤٧ يضاف حامض بيرايوديك بكميه تكفى لرفع التركيز حتى ٤٧ سم

١٠ –تحضير محلول ١/١٠ عيارى من نترات الفضه

الوزن الجزيئى لنترات الفضه (١٦٩,٨٩) لذلك لتحضير محلول ٠,١عيارى منها يذاب (١٧ جم) فى لتر من الماء المقطر حيث تنقل وزنه ١٧ جم الى دورق معيارى سعة لتر وتذاب فى قليل من الماء المقطر ثم يكمل الدورق حتى العلامه بالماء المقطر ثم يجرى بعد ذلك تقدير عيارية المحلول بالضبط وطريقة ضبط عياريه محلول نترات الفضة تجرى بواسطة محلول

١/١٠ عياري من كلوريد الصوديوم والتي سيتم ذكرها في التحضير التالي :-

١١– تحضير محلول ١/١٠ عياري من كلوريد الصوديوم

الوزن الجزيئ لكلوريد الصوديوم(٥٨,٤٦) ولتحضير محلول ١/١٠ عياري نأخذ ٦,٥ جرام من الملح في زجاجة وزن بغطاء ثم توضع في فرن كهربائي على درجة ٢٥٠ م لمدة ساعة ثم تخرج زجاجة الوزن وتغطى بغطائها وتوضع في مجفف لتبرد .

نزن من الملح المجفف والمبرد ٥,٨٤٦ جرام بالضبط من الملح وتنقل إلى دورق معياري سعة لتر وتزاب في قليل من الماء ثم يكمل الدورق المعياري حتى العلامة بالماء المقطر ويكون المحلول المحضر ١/١٠ عياري بالضبط .

ومن هذا المحلول المضبوط تماما يتم ضبط عيارية محول نترات الفضة التي سبق تحضيرها وذلك كما يلي :-

١–نأخذ ٢٥ سم من محلول كلوريد صوديوم المضبوط باستعمال ماصة أو سحاحة في دورق مخروطي سعة ٢٥٠ سم ثم يغسل جدران الدورق باستعمال ٢٥ سم من الماء المقطر ويضاف ١ سم من دليل كرومات البوتاسيوم ٥% .

٢- نضع محلول نترات الفضة المحضر في سحاحة سعة ٥٠ سم ينقط من السحاحة على الدورق المحتوي على محلول كلوريد الصوديوم ٢٥ سم بالتدريج حتى بداية تغير لون المحلول في الدورق المخروطي من اللون الأصفر حتى اللون الأحمر (أحمر طوبي) عند هذا توقف المعايرة وتدون القراءة .

طريقة الحساب العيارية = حجم محلول كلوريد الصوديوم × عياريته = حجم نترات الفضة × عياريته .

فالنفرض أن ٢٥ سم من محلول كلوريد الصوديوم الذي عياريته ٠,١ تعادل مع ٢٤ سم من محلول نترات الفضة المجهول العيارية فتكون عيارية محلول نترات الفضة هي ٢٥ × ٠,١ = ٢٤ × س

قيمة (س) عيارية نترات الفضة $\frac{٢٥ \times ٠,١}{٢٤}$ =٠,١٠٤١٦٦ عياري

١٢ ــ تحضير محلول بيكرومات البوتاسيوم المستخدم في تحليل مياه الجلسرين بطريقة بيكرومات البوتاسيوم

أذب ٧٥ جرام من بيكرومات البوتاسيوم في نصف لتر ماء بعد وضع الوزنة فى كأس سعة لتر ثم أضف ١٥٠ سم حامض كبريتيك مركز حيث يضاف تدريجيا وببطأ مع التقليب المستمر ويجب أن يكون الكأس مغمور في ماء بارد لامتصاص حرارة الحامض مع الماء بعد ذلك ينقل محتويات الكأس إلى دورق معياري سعة لتر ثم يكمل الدورق بالماء المقطر للعلامة و ينقل لزجاجة غامقة ويعاير بعد ذلك بمحول حديدو كبريتات الأمنيوم .

١٣- تحضير محلول حديدو كبريتات الأمونيوم

نزن ٢٤٠ جرام من حديدو كبريتات الأمونيوم وتنقل لكأس سعة لتر وتذاب في نصف لتر ماء مقطر ويضاف تدريجيا وببطئ ١٠٠ سم حامض

كبريتيك مركز حتى تمام زوبان الملح وينقل محتويات الكأس إلى دورق معياري سعة لتر ويكمل بالماء المقطر للعلامة ثم ينقل لزجاجة غامقة اللون

طريقة ضبط بيكرومات البوتاسيوم مع محلول حديدو كبريتات الآمونيوم :

نأخذ ١٠ سم من محول بيكرومات البوتاسيوم في كأس سعة ٢٥٠ سم يكمل إلى ١٠٠ سم بالماء المقطر وتعاير بمحول حديدو كبريتات الأمونيوم باستخدام قصاصات ورق ترشيح مع دليل فري سيانيد البوتاسيوم ٠,١ % حيث يظهر خط أزرق بروسيا بين الدليل والمحلول على ورقة الترشيح ولنفرض أن نقطة التعادل (أي الخط الأزرق الفاصل بين المحلول والدليل) وصلت بعد ٢٥ سم من محلول حديدو كبريتات الآمونيوم يكون الرقم الثابت هو ١٠÷ ٢٥ = ٠,٤ .

١٤- تحضير محلول ويجز المستخدم في تقدير الرقم اليودي

١) يذاب ٩ جرام من ثالث كلوريد اليود في لتر من مزيج مكون من (٧٠٠سم حامض خليك ثلجي + ٣٠٠ سم من رابع كلوريد الكربون) ثم تقدر درجة تركيز الهالوجين :-

يؤخذ ٥ سم من المحلول في دورق بواسطة ماصة ثم يضاف لها ٥ سم من محلول يوديد اليوتاسيوم ١٠% + ٣٠ سم ماء مقطر ثم تجرى المعايرة بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم ٠,١ عياري مع استخدام محول النشا ١% كدليل و يجب أن تكون عدد السنتيمترات التي استخدمت في معايرة ٥ سم بين ٦,٨ –٧,٤ سم من محلول ص٢كب٢أ٣ ١/١٠ عياري فاذا كان غير ذلك يضاف اما ثالث كلوريد اليود لرفع التركيز إلى ٦,٨ أو اضافة مخلوط الاذابة السابقة للتخفيف إلى ٧,٤ سم .

٢)بعد تقدير ما يحتويه محلول ثالث كلوريد اليود من الهالوجين يضاف ١٠ جرام من اليود ويرج حتى تصبح كمية اليود المذابة كافية لرفع درجة تركيز الهالوجين الذي سبق تقديره إلى أكثر قليلا من مرة ونصف من الرقم السابق

وذلك لضمان عدم وجود أي أثر من ثالث كلوريد اليود الذي يتسبب عنه عدم ثبات المحلول وحدوث تفاعلات ثانوية .

٣) يرشح المحلول أو يؤخذ السائل الرائق ويخفف بحامض الخليك الثلجي أو بمزيج من حامض الخليك ورابع كلوريد الكربون حتى تصبح ٥ سم من المحلول معادلةتماماالـ ١٠سم من محلول ثيوكبريتات الصوديوم $\frac{1}{10}$ عياري.

ملحوظة :- هذا المحلول اذا حضر بعناية وحفظ في الظلام في زجاجات محكمة الغلق فانه يحتفظ بصلاحيته لسنوات .

يجب أن يكون حامض الخليك ورابع كلوريد الكربون خاليان من المواد القابلة للتأكسد وللتأكيد من ذلك يجرى الاختبار التالي .

نأخذ ١٠ سم حامض خليك ثلجي + ١٠سم حامض كبريتيك مركز يحتوى على ٠,٠٥ سم من محلول مشبع من بيكرومات البوتاسيوم يجب ألا يتكون على الفور لون أخضر اذا كان الحامض خالي من المواد القابلة للتأكسد

١٥ ـ محلول صوديوم ميتابيرايودات

طريقة التحضير :- نزن ٦٠ جرام من الصوديوم ميتابيرايودات في كأس سعة ١٠٠ سم وتذاب في نصف لتر ماء مقطر ثم يضاف ١٢٠ سم من محلول حامض الكبريتيك $\frac{1}{10}$ عياري ويكمل المحلول إلى لتر بالماء المقطر بعد نقله إلى دورق معياري سعة لتر ملحوظة لا يسخن المحلول عند اذابة الملح في الماء ويرشح المحلول اذا كان محتوي على شوائب ثم يحفظ في زجاجة ملونة ويحكم غطائها وتوضع في الظلام .

١٦- محلول هالفن

نزن ١ جرام من الكبريت وتزاب في ١٠٠ سم ^{3} من ثاني كبريتور الكربون ويضاف إليه حجم مساوي من كحول الأيمايل ويمزج المحلول جيدا ثم يستخدم في الكشف عن زيت بذرة القطن في الزيوت .

١٧- محلول فلوروجليسينول

يحضر هذا المحلول باذابة ٠,١ جرام فلوروجليسسنول في ١٠٠ سم من الأيثير الاثيلي ويستخدم هذا المحلول في الكشف عن التزنج الابتدائي .

١٨- محلول أيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي نصف عياري

طريقة التحضير

١-يذاب ٣٢ جرام من أيدروكسيد البوتاسيوم في ٢٠ سم ماء مقطر في دورق معياري سعة لتر ثم يكمل للعلامة باستخدام كحول الاثايل النقي .

٢-يخزن المحلول لمدة ٢٤ ساعة ثم يرشح المحلول في زجاجة .

٣- تقدر عيارية المحلول باستخدام يد كل نصف عياري حديث التحضير باستخدام القانون التالي :-

ح × ع = حَ × عَ

حيث أن ح = عدد سم محلول يد كل المستخدم في المعايره .

ع = عيارية محلول يد كل المستخدم في المعايره .

حَ = عدد سم محلول البوتاسا الكحولية المستخدم في المعايرة.

عَ = (س) وهي العيارية المطلوب تحديدها لمحلول البوتاسا.

لو فرض أن حجم يد كل الذي عاير ٥٠ سم من البوتاسا كان ٥٠ سم من محلول يد كل وكان عيارية الحامض ٠,٥ فان عيارية محلول البوتاسا الكحولية بتطبيق القانون .

٥٠ × ٠,٥ = ٥٠ × س

س (عيارية البوتاسا) = (٥٠ × ٠,٥) / ٥٠ = ٠,٥ عياري

الدلائل ومنحنيات التعادل

تدعو الطرق العمليه المختلفة فى التحليل الكمى بالحجم الى استعمال مواد معينه يطرأعليها تغير واضح عند الانتهاء من عملية التنقيط أي عندما يتفاعل عدد من مكافآت المادة الأولى مع نفس العدد من مكافآت المادة الأخرى وتعرف هذه المواد بالدلائل وبذلك تعتبر الدلائل الوسيلة العملية التي يمكن الاستفادة بها لمعرفة النقطة النهائية للتعادل وبما أن عمليات التحليل الكمي

بالحجم تنقسم إلى تفاعلات الحموضة والقلوية وعمليات التأكسد والاختزال وتفاعلات الترسيب فانه يتضح أن الدلائل المستعملة في نوع معين من التفاعلات (الحموضة والقلوية) لا يمكن أن تستعمل في نوع آخر من التفاعلات (التأكسد والاختزال مثلا) ولذلك تستعمل الاصطلاحات دلائل الأحماض والقواعد ، دلائل التأكسد والاختزال ، دلائل الادمصاص

١- دلائل الأحماض والقواعد

تستعمل هذه الدلائل في عمليات التعادل بين الأحماض والقواعد وهي عبارة عن مواد تمتاز بتغير لونها في حدود معينة تبعا لتركيز أيونات الأيدروجين الموجودة في الوسط المحيط بها وتمتاز دلائل الأحماض والقواعد بأن جزيئاتهاغير المتأينه ذات لون يخالف لون أيوناتها وبذلك يصبح للدليل لون مميز في الوسط الحامضي ولون آخر واضح في الوسط القلوي .

ويجب أن نشير الى مدى الدليل في تفاعلات الحموضة والقلوية فاذا أضيفت كمية قليلة من الدليل ميثيل أورانج إلى محلول مائي لحمض قوي حيث س(يد) = ٢ فان المحلول الناتج يكتسب اللون القرنفلي أو المحمر . واذا ارتفعت قيمة س (يد) نتيجة اضافة قلوي على دفعات قليلة فانة يلاحظ تغير تدريجي في اللون من القرنفلي المحمر إلى اللون البرتقالي . واذا أوقفت اضافة القاعدة عندما يبدأ تغير لون المحلول فانه يمكن ايجاد قيمة س (يد) عند هذه النقطة وهي تساوي ٣,١ واذا اضيفت القاعدة بعد ذلك يستمر التغير في اللون من قرنفلي إلى برتقالي إلى أصفر وتكون قيمة س (يد) في المحلول عند ظهور اللون الأصفر حوالي ٤,٤ ولا يؤدي استمرار اضافة القاعدة إلى حدوث أي تغير في اللون . يستنتج من ذلك أن مدى الدليل ميثيل أورنج من ٣,١ إلى ٤,٤.

٢- الدلائل المستعملة في تفاعلات التأكسد والاختزال

ان الدلائل المستعملة في عمليات التأكسد والاختزال تخالف الدلائل المعروفة في الحموضة والقلوية في تركيبها الجزيئي وفي طريقة عملها وهي عبارة عن مركبات تتأكسد أو تختزل إلى مادة ذات لون واضح مميز

ويشترط في الدلائل التي تستعمل لتحديد النقطة النهائية لعمليات التعادل بين عامل مؤكسد وعامل مختزل ما يلي :-

أ) يجب أن يكون تفاعل الدليل عكسيا حتى يمكن اجراء عمليات التعادل الرجعي .

ب) أن يكون التغير في اللون حاد ومميز .

ج) ألا يتفاعل الدليل مع الأيونات الأخرى في المحلول حتى يسهل تحديد النقطة النهائية للتعادل .

د) أن يقاوم الدليل عمليات التأكسد بواسطة الهواء الجوي .

هـ) يجب أن يستعمل الدليل بقلة حتى تقل درجة الخطأ في التنقيط .

و) يجب أن يكون الدليل قابلا للزوبان في الماء أو الاحماض المخففة .

ويلاحظ في تفاعلات التأسكد والاختزال النقط التالية :-

أ) قد يعمل العامل المؤكسد أو المختزل كدليل في تفاعلاته ومن أمثلة ذلك العامل المؤكسد برمنجنات البوتاسيوم (لونها قرنفلي أو وردي) التي تتفاعل مع المواد المختزلة في وسط حامضي فيتحول أيون البرمنجنات الوردي اللون إلى أيون المنجنوز (عديم اللون) أي أن لون البرمنجنات يختفي ما دامت هناك كمية من العامل المختزل . وعندما يستهلك العامل المختزل كلية فان النقطة التي تضاف من البرمنجنات عندئذ تؤدي إلى اكتساب المحلول للون الوردي الفاتح وتعتبر هذه النقطة النهائية للتعادل .

ب) عندما تستعمل بيكرومات البوتاسيوم كعامل مؤكسد (المحلول برتقالي اللون) فان تفاعلها مع العامل المختزل يؤدي إلى تحويل أيون البيكرومات (كر٢ أ$_{٧}$) إلى أيون الكروميك (كر$^{+++}$) التي تمتاز باللون الأخضر ولذلك يجب استعمال دليل لتحديد النقطة النهائية للتعادل .

٣- الدلائل المستعملة في عمليات الترسيب

تختلف طريقة عمل هذه الدلائل عما جاء ذكره عن الدلائل المستعملة في عمليات الحموضة والقلوية والتأكسد والاختزال وفيما يلي طريقة عمل هذه الدلائل :-

أ) يعطي بعض الدلائل مركبا قابل للزوبان وذو لون مميز ومن أمثلة ذلـــك طريقة فولهارد لتقدير الفضة .

ب) تعتمد بعض تفاعلات الترسيب على استعمل دليل يعطي راسبا ثانيـــا ذو لون مميز . ومثال ذلك طريقة موهر ففي تقدير الكلوريد تضـــــاف نـــترات الفضة فيرسب كلوريد الفضة وبعد تمام الترسيب يبدأ تفاعل أيونات الفضــــة مع دليل الكرومات ويتكون راسب من كرومات الفضة (لونه محمر وبذلـــك يكتسب المحلول اللون البني المحمر عند النقطة النهائية .

ج) تستعمل دلائل الادمصاص مثل الفلوروسين فـــــي تفـــاعلات الترســـيب المتعلقة بتقدير الهاليدات ويلاحظ ان التغير في اللون عند نقطة التعادل يعزى إلى ادمصاص أيونات الدليل على سطح الراسب (هاليد الفضة) .

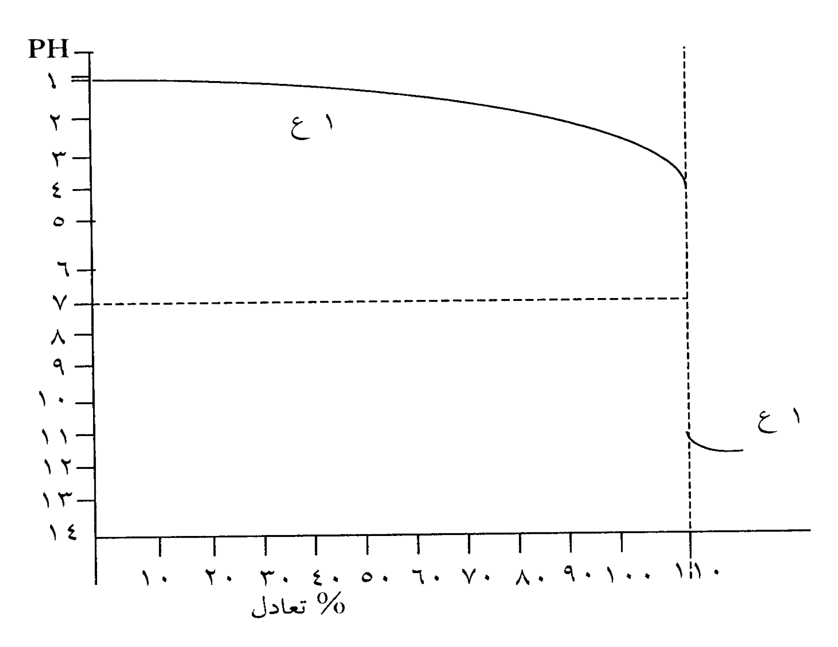
منحيات التعادل

تمتاز الاحماض والقواعد القويه بالتاين الكامل وبذلك يصبـــح مـــن الســـهل حساب التغير فى تركيز ايونات الايدروجين وقيمة س (يد) اثناءعملية التعادل بين حمض قوى وقاعدة قويه أو العكس

فاذا بدأت تجربه بكميه قدرها ١٠٠ ملليمتر من (يد كل) ١ عيارى واضيف اليها ٩٠ ملليمتر من محلول ايدروكسيد الصوديوم ١ عيارى فانه يتبقـــى ١٠ ملليمترمن الحمض ١عيارىفى حجم قدرة ١٩٠ملليلتر ويكون س(يــد) ١,٣ وعند اضافة ١٠٠ مللى من محلول (ص أ يد) ١ عيارى فان ذلـــك يعنـــى الوصول الى نقطة المكافىء او نقطة التعادل النظرية وعندها تكون قيمـــه س (يد) = ٧ لان الملح (ص كل) الناتج من التفاعل لا يتحلل تحليلا مائيا .

ويلاحظ انه بعد اضافة ٩٩,٨ مللى من (ص أ يد) ١عيارى ان س (يد) =٣ ولكن مازال الدليل ميثيل اورانج عند استعماله موجودا فـــــى الصـــوره ذات اللون الاحمر وعند اضافة ٩٩,٩ ملليلتر من (ص أ يد) فان س (يد) تصـــل الى ٣,٣ وبذلك يصبح معظم الدليل موجودا فى الصوره الحامضيه . وعندما تضاف الكميه الاخيرة من ص أ يد وهى ٠,١ ملليلتر فان س(يد) تتغير فجـأة من ٣,٣ الى ٧ وتبعا لذلك يحدث تغير حاد وفجائى فى حالة الدليل المذكـــور فاذا ما اضيف من ايدروكسيد الصوديوم ما يكفى فقط للحصول علـــى لـــون

الدليل فى الصوره القلويه فانه يتبع ذلك عدم وجـود خطـأ فـى التنقيـط .
ويلاحظ انه لو استعمل الدليل فينولفثالين فانه يوجد فى الصوره الحامضيـة عند نقطه التعادل فى هذا المثال ولكن تؤدى اضافـة كمية قليلة جـدا مـن (ص أ يد) ١ ع الى تغير فجائى فى قيمه س(يد) نحو الجانب القلوى وبذلـك ينشأ عند اضافة ٠,١ ملليلتر من (ص أ يد) تغير فى قيمه س (يد) مـن ٧ الى ١٠,٧ وعند هذه النقطه اى س(يد) =١٠,٧ يوجد فى الصوره القلويه .
ويمكن تلخيص ما سبق فى انه عند تعادل (يد كل) ١ ع مع (ص أ يد) ١ ع يمكن استعمال اى دليل يتغير لونه فى المنطقة الواقعه بين ميثيل اورانج وفينولفثـالين أو حتىثيمولثفالين ويكون التغير فى اللون فجائيا وواضحا



منحنى تعادل محلول أيدروكسيد صوديوم مع
حامض أيدروكلوريك ١ عياري

١٩- محلول الزرنيخ القياسى

طريقة التحضير :-

١-يذاب وزنه ٠,١٣٢ بالضبطمن ثلاثى اكسيد الزرنيخ فى ٥ سم من محلول ص أيد تركيز ٢٠ % ثم يعادل بمحلول حامض الكبريتيك تركيز ٥ % ثـــم يضاف ١٠ سم زيادة من الحامض ويكمل بالماء المقطر حتى العلامه وذلــك فى دورق معيارى سعة لتر .

٢- نأخذ باستخدام ماصة ١٠ سم من هذا المحلول وتنقل لــدورق معيـــارى سعة لتر ثم يضاف ١٠ سم من حامض الكبريتيك ٠,١ عيارى ويكمل حتـــى العلامه .

يلاحظ ان كل ١ سم من هذا المحلول يحتوى على ٠,٠٠٠٠٠١ جـــم مـــن الزرنيخ .

٢٠- دليل فينولفثالين

أ-يحضر باذابه ١ جم من الفينول فثالين فى ٢٠٠ سم كحول ايثيلى ٩٥% .

ب-وهناك طريقة اخرى للتحضير باذابه ٥ جم من الفينول فثالين فـــى ٥٠٠ سم كحول ٩٥% + ٥٠٠ سم ماء مقطر .

٢١-دليل ميثيل اورانج

يحضز باذابة ٥ جم من الميثيل اورانج فى ٢٠٠ سم كحول ايثايل +٨٠٠ سم ماء مقطر اى بنسبه ٠,٠٥ %

٢٢- دليل كرومات البوتاسيوم

ويحضرباذابه ٥جم من كرومات البوتاسيوم فى ١٠٠ سم ماء مقطر

٢٣- ميثيل رد

أ) يحضر باذابة ١ جم فى ١٠٠٠ سم ^{٣} ماء مقطر ساخن

ب) طريقة اخرى لتحضير الميثيل رد حيث يذاب ١ جم من احمر الميثيـــل فى ٦٠٠ سم كحول ايثايل +٤٠٠ سم ماء مقطر .

٢٤ – دليل النشا

يحضر باذابة ١ جم من النشا فى ٢ سم ماء مقطر بارد ثم يسخن ٩٨ سم ماء مقطر حتى الغليان ثم يضاف وزنه النشا المذابه فى الماء البارد الى الماء المغلى ويترك ليغلي لمدة ٣ دقائق ثم يبرد ويرشح وقد لا يرشح ويستحسن اضافة ١ سم من الكلورفورم للحفظ من البيكتريا .

٢٥ – دليل فرى سيانيد البوتاسيوم

ويحضر باضافة ٠,١ جم من فرى سيانيد البوتاسيوم فى ١٠٠سم ماء مقطرو اى انه يحضر بنسبه ٠,١% .

٢٦ – دليل أحمر الفينول (الفينول رد)

طريقة التحضير :–

١–نزن ٠,٠٥ جم من دليل الفينول رد.

٢–نضع ٢,٨٥ سم ص أ يد $\frac{س}{٢٠}$(٠,٠٥ ع).

٣– يضاف ٥ سم من كحول ايثايل نقى .

٤– تضاف الوزنه +٢,٨٥ سم ص أ يد +٥ سم كحول ايثايل ويسخن تسخين هين لدرجة الدفيان .

٥–يضاف الدليل المذاب فى الكميات السابقة فى دورق معيارى ٢٥٠ سم ويكمل بمحلول كحول ٢٠ % فى الماء حتى العلامه اى ان كل (١٠٠سم من المحلول تحتوى على ٢٠ سم كحول +٨٠ سم ماء مقطر).

بعض التقديرات الكميائيه

١ –تقدير فوق اكسيد الهيدروجين

١–خفف محلول فوق اكسيد الهيدروجين الى ٢قوه حجمية(ca.0.6% H_2O_2) وهكذا فانه لو استخدم ٢٠حجم فوق اكسيد الهيدروجين انقل ١٠ سم

باستخدام ماصة أوسحاحه الى دورق معيارى ٢٥٠ سم واكمل حتى العلامـــه ثم رج جيدا .

٢- خذ ٢٥ سم من هذا المحلول المخفف واضف بالتدريج الى دورق يحتوى على ١ جم يوديد بوتاسيوم +١٠٠ سم حامض كبريتيك ٢ عيارى (1:20) وغطى الدورق او الزجاجه ذو الغطاء عند عدم استخدام الدورق ثم اســـمح للخليط ان يهدأ لمدة ١٥ دقيقه.

٣- عاير اليود المنفرد بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم $\frac{١}{١٠}$ عيارى ثم اضف ٢ سم ٣ من محلول النشا ١ % واستمر فى المعايرة حتى اختفاء اللـــون ثـــم اجرى بلانك فى نفس الوقت.

وهناك نتائج افضل نحصل عليها بنقل ٢٥ سم ٣ من محلـــول مخفـــف مـــن محلول فوق اكسيد الهيدروجين الى دورق مخروطى ثم اضف ١٠٠ سم٣ من محلول حامض كبريتيك ٢ عيارى (١ : ٢٠) ومرر تيار بطيىء مـــن co_2 خلال الدورق واضف ١٠ سم من محلول ١٠% يوديد بوتاسيوم يتبعه ٣ نقط من محلول ٣% مولبيدات امونيوم .

عاير اليود المنفرد فورا مع محلول ثيوكبريتات الصوديـــوم $\frac{١}{١٠}$ عيـــارى بالطريقة العادية ثم تكرر المعايرة مع ٢٥ سم٣ اخرى من محلول فوق اكسيد الهيدروجين ثم احسب وزن H_2O_2 فى ١٠٠٠ سم

$$ml.N\text{-}Na_2S_2O_3 \equiv 0.017019\ H_2O_2$$

ملحوظه:هذه الطريقة صالحة لكل الاملاح الفوقيه.

٢-تقدير الكلور فى الهيبوكلوريت

أو فى محاليل الكلور

١-نزن ٥ جم من العينه فى دورق معيارى ٥٠٠سم ٣ ويكمل بالماء حتـــى العلامه .

٢- يؤخذ بماصة ٥٠ سم من المحلول بعد الرج الجيد وتوضع فـــى دورق مخروطى سعة ٢٥٠ سم .

٣- اضف ٢٥ سم ماء مقطر على العينه + ٢ جم يوديد البوتاســيوم + ١٠ جم حامض خليك .

٤- عاير اليود المنفرد بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم $\frac{1}{10}$ عيــارى مــع استخدام النشا كدليل واستمر فى المعايرة حتى اختفـــاء اللـــون الازرق وكرر التجربه مرتين حتى تتفق النتائج

$1m\text{-}N\text{-}Na_2S_2O_3 \equiv 0.03546\,gram\,chlorine$

٣-تقدير العسر في المياه

يتم تقدير العسرفى المياة فى صورة كربونات كالسيوم وذلك باستخدام E.DTA ethylenedi amin tetra-acetic-acid-disodium-salt

تحضير وضبط محلول الــ E.D.T.A

أ-تحضير محلول 0.01m E.D.T.A

جفف E.D.T.A في الفرن على درجة ٨٠ °م لمدة ساعة ثم اوزنها بعــد أن تبرد في مجفف ٣,٧٢٢٥ جم انقل الوزن الى دورق معياري لتر وضع المياه المقطرة بالكأس الذي تم به الوزن واغسله أكثر من مرة وانقل ناتج الغســيل الى الدورق المعياري ورجه جيداً بمحتوياته حتي تمام الذوبان وأكمل بالمــاء المقطر حتي العلامة وغطي الدورق واستمر في الرج حتي تمــام الذوبـــان والامتزاج ويجب أن يكون الماء المقطر معاد تقطيره مرتين قبل الاســتخدام والمحلول المحضر بهذه الطريقة يكون مضبوط ويستخدم في العمل مباشرة.

ب-تحضير كربونات الكالسيوم

اوزن ١ جم من كربونات الكالسيوم فى دورق ٥٠٠ سم واضــف حــامض يدكل مخفف (١ : ١) حتى تذوب كل كربونات الكالسيوم ثم اضف ٢٠ سم ماء مقطر واغلى لمدة ٥ دقائق لطرد ك أ٢ ثم برد. واضف بضع نقط مـــن دليل ميثيل رد ثم اضبط اللون على البرتقالى وذلـــك باضافـــة ايدروكســيد

امونيوم ٣ عيارى أو حمض يد كل مخفف (١ : ١) حسب الحاجة من حيث الحموضة أو القلويه وانقل الجميع الى دورق معيارى لـــتر اكملـــه بالمـــاء المقطر هذا المحلول المحضر محلول قياسي يكافئ ١ ملليجـــرام كربونـــات كالسيوم لكل ١ سم .

ج-المحاليل المنظمة

(أ) المحلول الأول يتكون من كلوريد أمونيوم (١٦,٩ جم) + أيدروكسيد أمونيوم (١٤٣ سم + ملح ماغنسيوم + E. D. T. A ١,٢٥ جم) هذه الكميات تنقل لدورق معياري ٢٥٠ سم وتكمل بالماء المقطر حتى العلامة .

(ب)المحلول الثاني : E. D. T. A ١,١٧٩ + ٧٨٠ ملليجرام سلفات ماغنسيوم (٧ جزء ماء) أو ٦٤٤ ملليجرام كلوريد ماغنسيوم (٦جزء ماء) +ايدروكسيد امونيوم + كلوريد امونيوم .

(ج) المحلول الثالث وهو المستخدم ١٤٢ سم ايدروكسيد امونيوم + ١٧,٥ جم كلوريد امونيوم تنقل الى دورق معيارى ٢٥٠ سم وتكمل بالماء المقطر حتى العلامه

٤--الكاشف (الدليل)

يحضر كما يلى :

اوزن ٤,٥ جم هيدروكسيل اميل هيدروكلوريد +١٠٠ سم كحول ايثيلى أو ايزوبروبايل + نصف جم من الصبغه ERIO CHROME BLACK.T

بعد تحضير المحاليل السابقة يجرى تقدير العسر فى الماء كما يلى :-

١- نأخذ ٢٥ سم من العينه وتخفف بحوالى ٢٥ سم ماء مقطر وبذلك يصبح الحجم الكلى ٥٠ سم

٢- أضف ١-٢ سم من المحلول المنظم للعينه (عادة ١ سم كافى لرفع رقم الـــ PHالى ١٠ ثم اضف ١-٢ نقطه من الدليل .

٣- عاير بمحلول الـ E.D.T.A ببطىء مع استمرار التقليب حتى اختفاء اللون الاحمر ثم اضف النقطه الاخيرة ببطىء بحيث يكون بينها وبين النقطه السابقه من ٣-٥ ثانيه حتى يتحول اللون الى ازرق

طريقه الحساب $1ML0.01M\text{-}E.D.T.A \equiv 1.000mg\ CaCO_3$

عدد السم الناتجه من المعايره × ٤٠ = الاملاح فى اللتر

<u>ملاحظات :</u> لايستخدم الضوء العادى عند اجراء التجربه بل يستخدم ضوء النهار أو الفلورسنت

لا تتم المعايرة بالـ E. D. T. A إلا إذا كان رقم الـ PH ١٠ لسببين :

١- أن الدليل CHROME BLACK.T ER10 لا يعمل إلا في PH مرتفع .

٢-حتى تكون نقطة النهاية حادة وواضحة .

٤- تركيز حامض الخليك

يتم تقدير تركيز حامض الخليك بأخذ وزنة نصف جرام وتخفف بحوالي ٥٠ سم ماء مقطر ثم تعاير بمحلول قياسي من أيدروكسيد الصوديوم مع استخدام الفينوفثالين كدليل حتى ظهور لون التعادل وتقدر حموضة عينات الخل النقية Pure Vinegar باعتبار الحمض الداخل في تركيبها هو حمض الخليك وتوجد عادة في عينات الخل أحماضا أخرى إلا أن الحموضة تحسب على أساس حامض خليك (acetic acid) في عينات الخل حيث تتراوح النسبة بين ٤ / ٥% .

وتجرى عملية التعادل والتحليل كما يلي :

١- يؤخذ ٢٥ سم من المحلول ويخفف بإضافة ٥٠ سم ماء مقطر .

٢-يضاف من ٢ ــ ٣ نقطة من دليل فينوفثالين ويعادل المحلول باستخدام محلول قياسي من أيدروكسيد الصوديوم حتى ظهور لون التعادل .

وتحسب النسبة أو التركيز :

عدد سم محلول أيدروكسيد الصوديوم × عيارية المحلول × ٦٠,٠٥ × ١٠٠

١٠٠٠ × وزن العينة (الحجم المأخوذ)

٥- تقدير نسبة الكربونات وأيدروكسيد البوتاسيوم في محاليل البوتاسا

١- نأخذ بماصة نظيفة ١٠ سم من محلول البوتاسا وتنقل لدورق معيـــــاري سعة ٢٥٠ سم وتكمل للعلامة ويغطى الدورق بغطائه ويرج جيدا .

٢-نأخذ باستخدام ماصة ١٠ سم من المحلـــول المحضـــر وتنقـــل لـــدورق مخروطي ثم نضع من ٢-٣ نقطة من دليل الفينوفثالين وتجـــرى المعـــايرة بمحلول حامض يد كل ٠,١ عياري وتؤخذ القراءة عند اختفاء اللون القرمزي وظهور لون وردي فاتح عندئذ يضاف من ١-٢ نقطة مـــن دليـــل ميثيـــل أورانج ويستمر في المعايرة بالحامض حتى ظهور لون أحمر (بصلـــي) وتدون القراءة .

في الحالة الأولى عند استخدام دليل الفينوفثالين تكون القراءة الناتجة ممثلـــة لعدد السنتيمترات المستهلكة في معادلة كل الأيدروكســـيد + نصـــف كميـــة الكربونات

وفي الحالة الثانية عند استخدام دليل ميثييل أورانج تكون القـــراءة الناتجـــة ممثلة لعدد السنتيمترات المستهلكة في معادلة كل كمية الأيدروكسيد + كـــل الكربونات بطرح الرقمين ينتج نصف الكربونات وعند ضرب هذا الرقـــم×٢ تنتج كل الكربونات .

بطرح كل الكربونات من عدد السنتيمترات المستهلكة حتـــى نقطـــة نهايـــة المعايرة باستخدام دليل ميثيل أورانج نكون قد حصلنا على رقميـــن الرقـــم الأول هو عدد السنتيمترات المستهلكة في معايرة الكربونات .

والرقم الثاني هو عدد السسنتيمترات المستهلكة في معايرة الأيدروكسيد ثـــم نأتي لحساب النسبة كما يلي .

أ- نسبة كربونات البوتاسيوم في المحلول =

عدد سم الحامض × عياريته × ٦٩ × ٢٥٠ × ١٠٠
―――――――――――――――――――
١٠٠٠ × ١٠ × ١٠

ب- نسبة أيدروكسيد البوتاسيوم في المحلول =

عدد سم الحامض × عياريته × ٥٦ × ٢٥٠ × ١٠٠
―――――――――――――――――――
١٠٠٠ × ١٠ × ١٠

٦-تقدير نسبة المواد الدهنية في المياه الناتجة من عملية تكرير الزيوت (المعاملة بالقلوي) .

نظرا لما تتطلبه المواصفات القياسية من انخفاض في نسبة الأحماض الدهنية الحرة بالزيوت المعدة للاستهلاك الغذائي للانسان بحيث لا تزيد عن ٠,٢ % فعند عملية تصنيع هذه الزيوت يلزم التخلص من هذه الحموضة الزائدة في هذه الزيوت والتخلص من ذلك يتم عن طريق معادلة هذه الحموضه الزائده بعمليه التكرير بالقلوى فيتم اتحاد هذه الأحماض بالقلوي مكونه صابون هذه الاحماض التى يتم التخلص منه بعملية الغسيل بالمياة فيرسب الصابون ويفصل عن الزيت فى تنك الفصل ويجرى تقدير نسبه المواد الدهنيه باستخدام الحامض المعدنى تمهيدا لنقل وسحب هذه المياة لحلل خشبيه خاصة حيث يضاف لها حامض كبريتيك لفصل الاحماض الدهنيه عن المياه التى كانت ذائبه فيها فى صوره صابون وتؤخذ هذه الاحامض حيث يتم استخدامها فى صناعة الصابون وبذلك يمكن تقليل الفاقد الناتج عن عملية تكرير الزيوت المرتفعه الحموضه .

ويتم تقدير المواد الدهنيه بأخذ وزنه من المياه ثم تسخينها وتحميضها بحامض يد كل ١ : ١ وتسخن حتى تتكون طبقة زيتيه وتنقل الى قمع فصل محتوى على ٥٠ سم بتروليم إثير وتغسل طبقة المذيب المحتويه على الاحماض الدهنيه اكثر من مرة بالماء الساخن وتفصل ماء الغسيل ثم تستقبل طبقة المذيب المحتويه على الماد الدهنيه داخل دورق معلوم الوزن ويبخر

المذيب ويجفف الدورق وما به من احماض ثم يبرد ويوزن وتحسب النسبه كما يلى : نسبه المواد الدهنيه = $\frac{أ - ب \times ١٠٠}{و}$

حيث ان أ = وزن الدور ق+ الاحماض الدهنيه

ب = وزن الدورق فارغ

و = وزن عينه المياة

٧-اليود IODINE

١-ترسيب اليوديد فى صورة (ف ى) وزن الراسب .

٢-ترسيب اليوديد فى صورة يوديد البالاديوم (بدى ٢) ووزنه يلاحظ أن بر$^-$ أ ، كل$^-$ لا يرسب .

٣-يقدر اليوديد بطريقة فولهارد حيث يضاف كميه معلومه من (ف ن أ٣) وتعادل الزيادة من الفضة بمحلول معلوم القوة من (بو ك ن كب)

ف$^+$ +ك ن كب$^-$ ⟵ ف ك ن كب

٤-يقدر اليوديد باضافة زيادة من كبريتات الحديديك ح٢ (كب أ ٤)٣ ويعامل اليود المنفرد بمحلول (بو ى) ويعادل بمحلول معلوم القوة (ص٢كب ٢ أ٣)

٢ى$^-$ +٢ح$^{+++}$ ⟵ ى٢ +٢ح$^{++}$ (لا يتأثر بر$^-$ أو كل$^-$)

٥-يقدر اليوديد باضافة (بو ى أ٣) فى وجود الحمض ويغلى المحلول لطرد اليود المنفرد ثم تعادل الزيادة من (ى أ٣ $^-$) باضافة (بو ى) ومعادلة اليود المنفرد بثيوكبريتات الصوديوم .

٥ى$^-$+ى أ ٣$^-$+٦ يد $^+$ ⟵ ٣ ى٢ + ٣يد٢أ

٦-يعادل اليود بمحلول معلوم القوة من (بو ى أ٣) فى وجود حمض(يد كل) مركز باستعمال الكلوروفورم كدليل . فينفرد اليود اولا ويلون الكلوروفورم بلون بنفسجى ويلاحظ زوال اللون عند النقطة النهائيه . أى أن

٢ى$^-$+ ى أ٣$^-$ +٣كل $^-$ +٦يد $^+$ ⟵ ٣ى كل + ٣يد٢ أ

٧-يعادل اليوديد مباشرة بمحلول معلوم القوة من (ف ن أ ٣) فى وجود الايوسين.

٨- تقدر اليودات باضافة زيادة من (بو ى) ويعادل اليود المنفرد بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم .

ى أ ٣ $^{-}$ +٥ ى $^{-}$+٦يد$^{+}$ ← ٣ى٢ +٣يد٢أ

٨-الأزوت NITROGEN

١- يقدر النيتروجين العضوى بطريقة كلداهل وتتلخص في هضم العينة بواسطة (يد٢ كب أ٤) مركز في وجود عامل مساعد ثم تضاف زيادة من (ص أ يد) وتقطر الأمونيا الناتجة في حجم معلوم من حمض (يد كل) معلوم القوة ثم تعادل الزيادة من الحمض بمحلول معلوم القوة (ص أ يد) باستعمال الدليل ميثيل رد .

٢- يقدر الأزوت في الأمونيوم بإضافة زيادة من (ص أ يد) وتقطر الأمونيا الناتجة في كمية معلومة من حمض معلوم القوة ثم تعادل الزيادة بواسطة (ص أ يد) في وجود الدليل ميثيل رد .

يقدر الأزوت في الأمونيوم بالترسيب في صورة [(ن يد ٤)٢بت كل ٦] كلوروبلاتينات الامونيوم ثم الاحتراق وزن البلاتينيوم (بت)

٣-يقدر الازوت فى النترات باختزالها بواسطه الخارصين الى امونيوم او باستعمال سبيكه ديفاردا Devarda ثم تجرى عمليه كلداهل بعد ذلك

٤-يقدر الازوت فى النيتريت بمعادلته بمحلول معلوم القوة من البرمنجانات

٥ن أ٢$^{-}$ +٢م أ٤$^{-}$ +٦يد$^{+}$ ← ٥ن أ ٣$^{-}$ +٢ م$^{++}$ +٣يد٢أ

٥-يقدر الازوت فى السيانيد بطريقة فولهارد باضافة حجم معلوم من نترات الفضة ثم تعادل الزيادة من (ف$^{+}$) بمحلول (بو ك ن كب) معلوم القوة فى وجود الدليل شب الحديد

٢ ك ن$^{-}$ +٢ ف$^{+}$ ← ف٢ (ك ن)٢

٦-يقدر الازوت فى السيانيد بطريقة ليبينج حيث تعادل (ك ن $^{-}$) بواسطه (ف ن أ $_{٣}$) حتى نقطه التعكير الخفيف لتكوين ف$_{٢}$ (ك ن)$_{٢}$.

٢ك ن$^{-}$ + ف$^{+}$ ⟵ ف(ك ن)$_{٢}^{-}$

APPENDIX

INTERNATIONAL ATOMIC WEIGHTS, 1959

Element	Symbol	Atomic No	Atomic Weight	Element	Symbol	Atomic No	Atomic Weight
Actinium	Ac	89	-	Mercury	HG	80	200.61
Aluminium	Al	13	26.98	Molybdenum	Mo	42	95.95
Americium	Am	95	-	Neodymium	Nd	60	144.27
Antimony	Sb	51	121.76	Neon	Ne	10	20.183
Argon	Ar	18	39.944	Neptunium	Np	93	-
Arsenic	As	33	74.91	Nickel	Ni	28	58.71
Astatine	At	85	-	Niobium	Nb	41	92.91
Barium	Ba	56	137.36	Nitrogen	N	7	14.008
Berkelium	Bk	97	-	Nobelium	No	102	-
Beryllium	Be	4	9.013	Osmium	Os	76	190.2
Bismuth	Bi	83	209.00	Oxygen	O	8	16.0000
Boron	B	5	10.82	Palladium	Pd	46	106.4
Bromine	Br	35	79.916	Phosphorus	P	15	30.975
Cadmium	Cd	48	112.41	Platinum	Pt	78	195.09
Caesium	Cs	55	132.91	Plutonium	Pu	94	-
Calcium	Ca	20	40.80	Polonium	Po	84	-
Californium	Cf	98	-	Potassium	K	19	39.100
Carbon	C	6	12.011	Praseodymium	Pr	59	140.92
Cerium	Ce	58	140.13	Promethium	Pm	61	-
Chlorine	Cl	17	35.457	Protactinium	Pa	91	-
Chromium	Cr	24	52.01	Radium	Ra	88	-
Cobalt	Co	27	58.94	Radon	Rn	86	-
Copper	Cu	29	63.54	Rhenium	Re	75	186.22
Curium	Cm	96	-	Rhodium	Rh	45	102.91
Dysprosium	Dy	66	162.51	Rubidium	Rb	37	85.48
Einsteinium	Es	99	-	Ruthenium	Ru	44	101.1
Erbium	Er	68	167.27	Samarium	Sm	62	150.35
Europium	Eu	63	152.0	Scandium	Sc	21	44.96
Fermium	Fm	100	-	Selenium	Se	34	78.96
Fluorine	F	9	19	Silicon	Si	14	28.09
Francium	Fr	87	-	Silver	Ag	47	107.880
Gadolinium	Gd	64	157.26	Sodium	Na	11	22.991
Gallium	Ga	31	69.72	Strontium	Sr	38	87.63
Germanium	Ge	32	72.60	Sulphur	S	16	32.066
Gold	Au	79	197.0	Tantalum	Ta	73	180.95
Hafnium	Hf	72	178.50	Technetium	Tc	43	-
Helium	He	2	4.003	Tellurium	Te	52	127.61

Element	Symbol	Atomic No	Atomic Weight	Element	Symbol	Atomic No	Atomic Weight
Holmium	Ho	67	164.94	Terbium	Tb	65	158.93
Hydrogen	H	1	1.0080	Thallium	Tl	81	204.39
Indium	In	49	114.82	Thorium	Th	90	232.05
Iodine	I	53	126.91	Thulium	Tm	69	168.94
Iridium	Ir	77	192.2	Tin	Sn	50	118.70
Iron	Fe	26	55.85	Titanium	Tl	22	47.90
Kreypton	Kr	36	83.80	Tungsten	W	74	183.86
Lanthanum	La	57	138.92	Uranium	U	92	238.07
Lead	Pb	82	207.21	Vanadium	V	23	50.95
Lithium	Li	3	6.940	Xenon	Xe	54	131.30
Lutetium	Lu	71	174.99	Ytterbium	Yb	70	173.04
Magnesium	Mg	12	24.32	Yttrium	Y	39	88.92
Manganese	Mn	25	54.94	Zinc	Zn	30	65.38
Mend Evium	Md	101	---	Zirconium	Zr	40	91.22

Quantitative Inorganic Analysis

A, 4 Densities of Acids At 20 C .

Densities And PERCENTAGES BY WEIGHT Are Based on Weights in Vacuo And The Percentage By Weight REFERS TO THE Formula (Given)

Percent by Weight	Density				
	H_2SO_4	HNO_3	CH_3COOH	H_3PO_4	HCL
1	1.0051	1.0036	0.9996	1.0038	1.0032
2	1.0118	1.0091	1.0012	1.0092	1.0082
3	1.0184	1.0146	1.0025	-	-
4	1.0250	1.0201	1.0040	1.0200	1.0181
5	1.0317	1.0256	1.0055	-	-
6	1.0385	1.0312	1.0069	1.0309	1.0279
7	1.0453	1.0369	1.0083	-	-
8	1.0522	1.0427	1.0097	1.0420	1.0376
9	1.0591	1.0485	1.0111	-	-
10	1.0661	1.0543	1.0125	1.0532	1.0474
11	1.0731	1.0602	1.0139	-	-
12	1.0802	1.0661	1.0154	1.0647	1.0574
13	1.0874	1.0721	1.0168	-	-
14	1.0947	1.0781	1.0182	1.0764	1.0675
15	1.1020	1.0842	1.0195	-	-
16	1.1094	1.0903	1.0209	1.0884	1.0776
17	1.1168	1.0964	1.0223	-	-
18	1.1243	1.1026	1.0236	1.1008	1.0878
19	1.1318	1.1088	1.0250	-	-
20	1.1394	1.1150	1.0263	1.1134	1.0980
21	1.1471	1.1213	1.0276	-	-
22	1.1548	1.1276	1.0288	1.1263	1.1083
23	1.1626	1.1340	1.0301	-	-
24	1.1704	1.1404	1.0313	1.1395	1.1187
25	1.1783	1.1469	1.0326	-	-
26	1.1862	1.1534	1.0338	1.1529	1.1290
27	1.1942	1.1600	1.0349	-	-
28	1.2023	1.1666	1.0361	1.1665	1.1392
29	1.2104	1.1733	1.0372	-	-
30	1.2185	1.1800	1.0384	1.1805	1.1493
31	1.2267	1.1867	1.0395	-	-
32	1.2349	1.1934	10.406	-	1.1593
33	1.2432	1.2002	1.0417	-	-
34	1.2515	1.2071	1.0428	-	1.1691
35	1.2599	1.2140	1.0438	1.216	-
36	1.2684	1.2205	1.0449	-	1.1789
37	1.2769	1.2270	1.0459	-	-

38	1.2855	1.2335	1.0469	-	1.1885
39	1.2941	1.2399	1.0479	-	-
40	1.3028	1.2463	1.0488	1.254	1.1980
41	1.3116	1.2527	1.0498	-	-
42	1.3205	1.2591	1.0507	-	--
43	1.3294	1.2655	1.0516	-	-
44	1.3384	1.2719	1.0525	-	-
45	1.3476	1.2783	1.0534	1.293	-
46	1.3569	1.2847	1.0542	-	-
47	1.3663	1.2911	1.0551	-	-
48	1.3758	1.2975	1.0559	-	
49	1.3854	1.3040	1.0567	-	-
50	1.3951	1.3100	1.0575	1.335	-
51	1.4049	1.3160	1.0582	-	-
52	1.4148	1.3219	1.0590	-	-
53	1.4248	1.3278	1.0597	-	-
54	1.4350	1.3336	1.0604	-	-
55	1.4453	1.3393	1.0611	1.379	-
56	1.4557	1.3449	1.0618	-	-
57	1.4662	1.3505	1.0624	-	-
58	1.4768	1.3560	1.0631	-	-
59	1.4875	1.3614	1.0637	-	-
60	1.4983	1.3667	1.0642	1.426	-
61	1.5091	1.3719	1.0648	-	-
62	1.5200	1.3769	1.0653	-	-
63	1.5310	1.3818	1.0658	-	-
64	1.5421	1.3866	1.0662	-	-
65	1.5533	1.3913	1.0666	1.475	-
66	1.5646	1.3959	1.0671	-	-
67	1.5760	1.4004	1.0675	-	-
68	1.5874	1.4048	1.0678	-	-
69	1.5989	1.4091	1.0682	-	-
70	1.6105	1.4134	1.0685	1.526	-
71	1.6221	1.4176	1.0687	-	-
72	1.6338	1.4218	1.0690	-	-
73	1.6456	1.4258	1.0693	-	-
74	1.6574	1.4298	1.0694	-	-
75	1.6692	1.4337	1.0696	1.579	-
76	1.6810	1.4375	1.0698	-	-
77	1.6927	1.4413	1.0699	-	-
78	1.7043	1.4450	1.0700	-	-
79	1.7158	1.4486	1.0700	-	-
80	1.7272	1.4521	1.0700	1.633	-
81	1.7383	1.4555	1.0699	-	-
82	1.7491	1.4589	1.0698	-	-
83	1.7594	1.4622	1.0696	-	-
84	1.7693	1.4655	1.0693	-	-
85	1.7786	1.4686	1.0689	1.689	-

86	1.7872	1.4716	1.0685	-	-
87	1.7951	1.4745	1.0680	-	-
88	1.8022	1.4773	1.0675	-	-
89	1.8087	1.4800	1.0668	-	-
90	1.8144	1.4826	1.0661	1.746	-
91	1.8195	1.4850	1.0652	-	-
92	1.8240	1.4873	1.0643	1.770	-
93	1.8279	1.4892	1.0632	-	-
94	1.8312	1.4912	1.0619	1.794	-
95	1.8337	1.4932	1.0605	-	-
96	1.8355	1.4952	1.0588	1.819	-
97	1.8364	1.4974	1.0570	-	-
98	1.8361	1.5008	1.0549	1.844	-
99	1.8342	1.5056	1.0524	-	-
100	1.8305	1.5129	1.0498	1.870	-

[المراجع]

أولاً : المراجع العربية :

١- الكيمياء التحليلية الكمية دكتور / فتحي أحمد عبد الحافظ الطبعة الثانيـــة ١٩٥٩ م .

٢- أساسيات تكنولوجيا الأغذية دكتور / ماهر سيد جلال ١٩٨٧ م

٣- صناعة الصابون الدكتور / محمد فهمي الفولي ١٩٦٨ م الطبعة الثانية .

٤- الكيمياء الحديثة /أحمد سعيد الدمرداش ١٩٦٦ / ١٩٦٧ م

٥- الزيوت والدهون دكتور / محمد البسيوني زويل الطبعة الثالثة ١٩٦٥ م

٦- الهيئة المصرية للتوحيد القياسي .

٧- تكنولوجيا الزيوت والدهون مهندس / سمير الشرنوبي

٨- علم الصناعات الزراعية الدكتور / حسين عـــارف رائـد الصناعـــات الغذائية في مصر

٩- فصل المركبات العضوية الشائعة وتعريفها دكتور / أحمد مدحت اســلام مطبعة جامعة الاسكندرية ١٩٦٠ م

ثانيا المراجع الأجنبية .

1-OFFICIAL AND TENTATIVE METHODS OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY 1980

2- THE PROCTER & GAMBLE CO.

ANALYTICAL METHODS.

3 BAILEY,S INDUSTRIAL OIL AND FAT PRODUCTS .

4 - A TEXT - BOOK OF - QUANTITAIVE - INORGANIC ANALYSIS - INCLUDING - ELEMENTARY - INSRUMENTAL ANALYSIS - BY-ARTHUR 1. VOGEL , D. SC. (LOND) . D.1.C. , F.R.I.C. HEAD OF CHEMISTRY DEPARTMENT . WOOLWICH POLYTECHNIC : SOMETIME BIET SCIENTIFIC RESEARCH FELLQW OF THE IMPERIAL COLLEGE, LONDON THIRD EDITION - LONG MANS.

5 - OILS, FATS AND FATTY FOODS THEIR -PRACTICAL - EXAMINATION

(BOLTON - AND - REVIS)

FOURTH EDITION

BY

K . A . WILLIAMS .

خاتمة الكتاب

اللهم إنى إذا كنت قد اصوبت فمن عندك وإذا كنت قد أخطأت فى شىء فــإن تمام العلم لمن علم الانسان ما لم يعلم فالكمال لك وحدك والتوفيق من عنــدك عظمت قدرتك وعمت رحمتك .

رقم الإيداع : ١٩٣٤٩/ ٢٠٠٠م
I.S.B.N:977-316-049-1